## 明細書

太陽電池モジュール用充填材シートおよびそれを使用した太陽電池モジュール

## 5 技術分野

本発明は、太陽電池モジュール用充填材シートおよびそれを使用した太陽電池 モジュールに関し、更に詳しくは、強度、耐久性等に優れ、かつ、耐候性、耐熱性、耐光性、耐水性、耐風圧性、耐降電性、真空ラミネート適性等の諸特性に優れ、更に、太陽電池モジュールを製造する加熱圧着等の製造条件に影響を受ける ことなく極めて優れた熱融着性を有し、安定的に、低コストで太陽電池モジュールを製造することができる極めて有用な太陽電池モジュール用充填材シートおよびそれを使用した太陽電池モジュールに関するものである。

## 背景技術

20

25

15 近年、環境問題に対する意識の高まりから、クリーンなエネルギー源としての太陽電池が注目され、現在、種々の形態からなる太陽電池モジュールが開発され、提案されている。

一般に、上記の太陽電池モジュールは、例えば、結晶シリコン太陽電池素子あるいはアモルファスシリコン太陽電池素子等を製造し、そのような太陽電池素子を使用し、表面保護シート、充填材シート、光起電力素子としての太陽電池素子、充填材シート、および、裏面保護シート等の順に積層し、次いで、これらを真空吸引して加熱圧着するラミネーション法等を利用して製造されている。

而して、上記の太陽電池モジュールは、当初、電卓への適用を始めとし、その後、各種の電子機器等に応用され、民生用の利用として、その応用範囲は急速に 広まりつつあり、更に、今後、最も重要な課題として、大規模集中型太陽電池発 、電の実現であるとされている。

ところで、上記の太陽電池モジュールにおいて、光起電力素子としての太陽電 池素子の表面側と裏面側に積層する充填材シートとしては、それが、表面側に位 置するものは太陽光が入射し、これを透過する透明性を有することが必要である WO 2004/055908

20

25

が、それが、裏面側に位置するものは、必ずしも、透明性を有することを必要と されないものである。

また、上記の太陽電池モジュールを構成する充填材シートとしては、表面保護シートあるいは裏面保護シートとの接着性を有することは勿論であるが、更に、 光起電力素子としての太陽電池素子の表裏両面の平滑性を保持する機能を果たすために熱可塑性を有すること、更には、光起電力素子としての太陽電池素子の保護ということから、強度、耐久性等に優れ、かつ、耐候性、耐熱性、耐光性、耐水性、耐風圧性、耐降雹性等の諸特性に優れ、更にまた、耐スクラッチ性、衝撃吸収性等に優れていることが必要であるとされているものである。

10 而して、現在、上記の充填材シートを構成する材料としては、その加工性、施工性、製造コスト等の観点から、厚さ $400\mu$ m $\sim600\mu$ mのエチレン一酢酸ビニル共重合体からなる充填材シートが、最も一般的なものとして使用されている(例えば、特開昭 58-63178 号公報(特許請求の範囲)、特開昭 59-22978 号公報(特許請求の範囲)参照。)。

15 しかしながら、上記の厚さ400μm~600μmのエチレンー酢酸ビニル共 重合体等からなる充填材シートを使用し、これを、表面保護シート、太陽電池素 子、および、裏面保護シート等と積層し、一体的に真空吸引して加熱圧着するラ ミネーション法等を用いて直接積層して太陽電池モジュールを製造すると、その 加熱圧着等の条件、あるいは、製造した太陽電池モジュールの貯蔵、保存により、

エチレンー酢酸ビニル共重合体等からなる充填材シートが影響を受け、例えば、エチレンー酢酸ビニル共重合体が、熱収縮したり、あるいは、熱分解等を起こして酢酸を遊離し、酢酸ガス等の分解ガス、分解物等を発生し、これが、太陽電池モジュールに悪影響を与え、例えば、太陽電池モジュールを構成する電極を腐食し、その劣化、あるいは、発電力の低下等を引き起こし、あるいは、太陽電池素子を構成するシリコンのアモルファス部分と反応し、起電力が低下する等の問題を引き起こし、いわゆる、加熱圧着時の熱融着性、その貯蔵、保存性等に十分に満足し得るものではなく、安定的に、低コストで太陽電池モジュールを製造することが困難であるという問題点がある。

更に、上記のようにエチレン一酢酸ビニル共重合体が、熱収縮したり、あるい

WO 2004/055908 PCT/JP2003/016089

3

は、熱分解等を起こして酢酸を遊離し、酢酸ガス等の分解ガス等を発生すると、 その作業環境等を悪化させ、作業者等への影響も避けられず、製造環境改善等が 避けられず、著しくコスト高になるばかりではなくその生産性等を著しく阻害す るものである。

5 更に、上記のエチレンー酢酸ビニル共重合体等の樹脂自体、若干、強度、耐久性等に欠け、かつ、耐候性、耐熱性、耐光性、耐風圧性、耐降雹性等の諸特性にそれ程優れているものではなく、例えば、太陽光等により、その紫外線等により劣化し、例えば、黄変等の変色を起こし、その外観の意匠性、装飾性等を著しく損なうという問題点もあるものである。

10

## 発明の開示

本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであり、充填材シートを構成する 材料が、太陽電池モジュールの製造条件等に影響を受けることなく、更に、強度、 耐久性等に優れ、かつ、耐候性、耐熱性、耐水性、耐光性、耐風圧性、耐降雹性、 15 真空ラミネート適性等の諸特性に優れ、かつ、太陽電池モジュールを製造する加 熱圧着等の製造条件に影響を受けることなく極めて優れた熱融着性を有し、安定 的に、低コストで、種々の用途に適する太陽電池モジュールを製造し得る極めて 有用な太陽電池モジュール用充填材シートおよびそれを使用した太陽電池モジュ ールを提供することである。

20 本発明者は、太陽電池モジュール用充填材シートについて、上記のような問題 点を解決すべく種々研究の結果、αーオレフィンとエチレン性不飽和シラン化合物との共重合体またはその変性ないし縮合体と、耐光剤、紫外線吸収剤、または、熱安定剤の1種ないし2種以上とを含む樹脂組成物による樹脂膜からなる充填材シートに着目し、太陽電池素子の表面側と裏面側に積層する充填材シートとして、従来のエチレン一酢酸ビニル共重合体等からなる充填材シートに代えて、上記のαーオレフィンとエチレン性不飽和シラン化合物との共重合体またはその変性ないし縮合体と、耐光剤、紫外線吸収剤、および熱安定剤からなる群から選択された1種ないし2種以上とを含む樹脂組成物による樹脂膜から充填材シートを構成し、まず、表面保護シート、αーオレフィンとエチレン性不飽和シラン化合物と

WO 2004/055908 PCT/JP2003/016089

4

の共重合体またはその変性ないし縮合体と、耐光剤、紫外線吸収剤、および熱安 定剤からなる群から選択された1種ないし2種以上とを含む樹脂組成物による樹 脂膜からなる充填材シート、太陽電池素子、 α ーオレフィンとエチレン性不飽和 シラン化合物との共重合体またはその変性ないし縮合体と、耐光剤、紫外線吸収 剤、および熱安定剤からなる群から選択された1種ないし2種以上とを含む樹脂 組成物による樹脂膜からなる充填材シート、および、裏面保護シートを順次に積 **層し、次いで、これらを一体的に真空吸引して加熱圧着するラミネーション法等** を利用して太陽電池モジュールを製造したところ、上記のαーオレフィンとエチ レン性不飽和シラン化合物との共重合体またはその変性ないし縮合体と、耐光剤、 紫外線吸収剤、および熱安定剤からなる群から選択された1種ないし2種以上と を含む樹脂組成物による樹脂膜からなる充填材シートが、強度、耐久性等に優れ、 かつ、耐候性、耐熱性、耐水性、耐光性、耐風圧性、耐降雹性、真空ラミネート 適性等の諸特性に優れ、更に、太陽電池モジュールを製造する加熱圧着等の製造 条件に影響を受けることなく極めて優れた熱融着性を有し、安定的に、低コスト 15 で、種々の用途に適する極めて有用な太陽電池モジュールを製造することができ ることを見出して本発明を完成したものである。

10

20

また、太陽電池素子の表面側と裏面側に積層する充填材シートとして、無水マ レイン酸変性ポリオレフィンを含む樹脂組成物による樹脂膜からなる充填剤シー トを用いることにより、αーオレフィンとエチレン性不飽和シラン化合物との共 重合体またはその変性ないし縮合体と、耐光剤、紫外線吸収剤、および熱安定剤 からなる群から選択された1種ないし2種以上とを含む樹脂組成物による樹脂膜 を用いた場合と同様の効果が得られるだけでなく、さらに、表面保護シートや裏 面保護シートとの接着安定性に優れることを見出して本発明を完成させるに至っ た。

すなわち、本発明は、太陽電池素子の表面側と裏面側に積層する充填材シート 25 として、αーオレフィンとエチレン性不飽和シラン化合物との共重合体またはそ の変性ないし縮合体と、耐光剤、紫外線吸収剤、および熱安定剤からなる群から 選択された1種ないし2種以上とを含む樹脂組成物による樹脂膜から充填材シー トを構成することを特徴とする太陽電池モジュール用充填材シートおよびそれを 使用した太陽電池モジュールに関するものである。

また、本発明は、太陽電池素子の表面側と裏面側に積層する充填材シートとして、無水マレイン酸変性ポリオレフィンを含む樹脂組成物による樹脂膜から充填剤シートを構成することを特徴とする太陽電池用充填材シートおよびそれを使用した太陽電池モジュールに関するものである。

本発明にかかるαーオレフィンとエチレン性不飽和シラン化合物との共重合体またはその変性ないし縮合体と、耐光剤、紫外線吸収剤、および熱安定剤からなる群から選択された1種ないし2種以上とを含む樹脂組成物による樹脂膜からなる充填材シートは、強度、耐久性等に優れ、かつ、耐候性、耐熱性、耐水性、耐光性、耐風圧性、耐降雹性、真空ラミネート適性等の諸特性に優れ、更に、太陽電池モジュールを製造する加熱圧着等の製造条件に影響を受けることなく極めて優れた熱融着性を有している。この充填材シートを用いることにより、安定的に、低コストで、種々の用途に適する極めて有用な太陽電池モジュールを製造することができる。

15 また、本発明にかかる無水マレイン酸変性ポリオレフィンを含む樹脂組成物に よる樹脂膜からなる充填剤シートは、上記諸特性に優れているとともに、この充 填材シートを用いることにより、さらに、表面処理された表面保護シートや裏面 保護シートに対しても優れた接着安定性を奏することができる。

## 20 図面の簡単な説明

図1は、本発明にかかる充填材シートを使用して製造した太陽電池モジュール についてその一例である層構成の概略を示す図である。

## 発明を実施するための最良の形態

25 上記の本発明について以下に更に詳しく説明する。

なお、本発明において、シートとは、シート状物ないしフィルム状物のいずれの場合も意味するものであり、また、フィルムとは、フィルム状物ないしシート 状物のいずれの場合も意味するものである。

## [1] 充填材シート

WO 2004/055908 PCT/JP2003/016089

6

まず、本発明において、光起電力素子としての太陽電池素子の表面側と裏面側の両面に積層する充填材シートについて説明する。前述のように、太陽電池素子の表面側に積層する充填材シートとしては、太陽光が入射し、これが透過する透明性を有することが必要であり、また、表面保護シートとの接着性を有すること、更に、光起電力素子としての太陽電池素子の表面の平滑性を保持する機能を果たすために熱可塑性を有すること、更には、光起電力素子としての太陽電池素子の保護ということから、強度、耐久性等に優れ、かつ、耐候性、耐熱性、耐光性、耐水性、耐風圧性、耐降電性、真空ラミネート適性等の諸特性に優れ、更に、太陽電池モジュールを製造する加熱圧着等の製造条件に影響を受けることなく極めて優れた熱融着性を有し、更にまた、耐スクラッチ性、衝撃吸収性等に優れてい

ること等が必要である。

15

20

25

他方、太陽電池素子の裏面側に積層する充填材シートとしては、上記の太陽電池素子の表面側に積層する充填材シートと同様に、裏面保護シートとの接着性を有することも必要であり、更に、光起電力素子としての太陽電池素子の裏面の平滑性を持する機能を果たすために熱可塑性を有すること、更には、光起電力素子としての太陽電池素子の保護ということから、強度に優れ、かつ、耐候性、耐熱性、耐光性、耐水性、耐風圧性、耐降雹性、真空ラミネート適性等の諸特性に優れ、極めて耐久性に富み、更にまた、耐スクラッチ性、衝撃吸収性等に優れていること等が必要である。

しかし、太陽電池素子の裏面側に積層する充填材シートとしては、上記の太陽 電池素子の表面側に積層する充填材シートと異なり、必ずしも、透明性を有する ことを必要とされないものである。

而して、本発明においては、上記のような性能、機能、特性等を奏する充填材シートとして、αーオレフィンとエチレン性不飽和シラン化合物との共重合体またはその変性ないし縮合体と、耐光剤、紫外線吸収剤、または、熱安定剤の1種ないし2種以上とを含む樹脂組成物による樹脂膜からなる充填材シート(以下、充填材シート(A)とする場合がある。)を構成するものである。

さらにまた、本発明においては、上記のような性能、機能、特性等を奏する充 填材シートとして、無水マレイン酸変性ポリオレフィンを含む樹脂組成物による 樹脂膜から充填剤シート(以下、充填材シート(B)とする場合がある。)を構成するものである。

なお、本発明においては、太陽電池素子の表面側および裏面側の両面に、ほぼ同じ材料を使用して充填材シートを構成するものである。

5 以下、充填材シート(A)および充填材シート(B)について、それぞれ詳細 に説明する。

## 1. 充填材シート(A)

充填材シート(A)は、αーオレフィンとエチレン性不飽和シラン化合物との 共重合体またはその変性ないし縮合体と、耐光剤、紫外線吸収剤、または、熱安 10 定剤の1種ないし2種以上とを含む樹脂組成物による樹脂膜からなる。以下、こ の樹脂組成物の各成分および樹脂組成物の製造方法について説明する。

(1)  $\alpha$  ーオレフィンとエチレン性不飽和シラン化合物との共重合体またはその変性ないし縮合体

まず、本発明における太陽電池素子の表面側または裏面側の両面に積層する充 填材シート(A)を構成するαーオレフィンとエチレン性不飽和シラン化合物と 15 の共重合体またはその変性ないし縮合体について説明する。このようなα-オレ フィンとエチレン性不飽和シラン化合物との共重合体またはその変性ないし縮合 物としては、例えば、 $\alpha$  - オレフィンの1 種ないし2 種以上と、エチレン性不飽 和シラン化合物の1種ないし2種以上と、必要ならば、その他の不飽和モノマー 20 の1種ないし2種以上とを、所望の反応容器を使用し、例えば、圧力500~4 000kg/cm<sup>2</sup>、好ましくは、1000~4000kg/cm<sup>2</sup>、温度100 ~400℃、好ましくは、150~350℃の条件下で、ラジカル重合開始剤お よび必要ならば連鎖移動剤の存在下で、同時にあるいか段階的にランダム共重合 させ、更には、その共重合によって生成するランダム共重合体を構成するシラン 化合物の部分を変性ないし縮合させて、αーオレフィンとエチレン性不飽和シラ 25 ン化合物との共重合体またはその変性ないし縮合体としたものを挙げることがで きる。

また、本発明において、αーオレフィンとエチレン性不飽和シラン化合物との 共重合体またはその変性ないし縮合体としては、例えば、αーオレフィンの1種 WO 2004/055908 PCT/JP2003/016089

8

ないし2種以上と、必要ならば、その他の不飽和モノマーの1種ないし2種以上とを、所望の反応容器を使用し、上記と同様に、ラジカル重合開始剤および必要ならば連鎖移動剤の存在下で、同時にあるいは段階的に重合させ、次いで、その重合によって生成するポリオレフィン系重合体に、エチレン性不飽和シラン化合物、あるいは、その初期縮合物ないし縮合体の1種ないし2種以上をグラフト共重合させ、更には、その共重合体によって生成するグラフト共重合体を構成するシラン化合物の部分を変性ないし縮合させて、αーオレフィンとエチレン性不飽和シラン化合物との共重合体またはその変性ないし縮合体を製造したものを挙げることができる。

10 上記で製造した α ーオレフィンとエチレン性不飽和シラン化合物との共重合体 またはその変性ないし縮合体において、α ーオレフィンからなる重合体部分とし ては、透明性、加工適性、接着性、コスト等の点から、低密度ポリエチレン、直 鎖状低密度ポリエチレン、シングルサイト触媒を使用して重合したエチレンと α ーオレフィンとの共重合体等で構成することが好ましいものである。

15 また、上記で製造したαーオレフィンとエチレン性不飽和シラン化合物との共 重合体またはその変性ないし縮合体において、シラン化合物を構成するSi原子 の部分には、例えば、メチル、エチル等のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基 等のアルコキシ基、ヒドロキシル基、ハロゲン原子等の基が任意に結合している 場合もあるものである。

20 上記において、αーオレフィンとしては、例えば、エチレン、プロピレン、1 ーブテン、イソブチレン、1ーペンテン、2ーメチルー1ーブテン、3ーメチルー1ーブテン、1ーヘキセン、1ーヘプテン、1ーオクテン、1ーノネン、または、1ーデセンの1種ないし2種以上を使用することができる。

また、上記において、エチレン性不飽和シラン化合物としては、例えば、ビニ ルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリプロポキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、ビニルトリ ペンチロキシシラン、ビニルトリフェノキシシラン、ビニルトリベンジルオキシシラン、ビニルトリメチレンジオキシシラン、ビニルトリエチレンジオキシシラン、ビニルプロピオニルオキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、または、

20

25

ビニルトリカルボキシシランの1種ないし2種以上を使用することができる。

更に又、上記において、その他の不飽和モノマーとしては、例えば、酢酸ビニル、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマール酸、マレイン酸、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、スチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、または、ビニルアルコールの1種ないし2種以上を使用することができる。

また、上記において、共重合体を変性ないし縮合させる場合、その他のシラン 化合物等を使用することができるものである。

更に、上記において、ラジカル重合開始剤としては、例えば、ラウロイルパー オキシド、ジプロピオニルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、ジー t ーブ チルパーオキシド、t ーブチルヒドロパーオキシド、t ーブチルパーオキシイソ ブチレート、pーメンタンハイドロパーオキサイド、2,5ージメチルー2,5ージ(tーブチルパーオキシ) ヘキサンー3、tーブチルパーオキシベンゾエート、ジクミルパーオキサイド、2,5ージメチルー2,5ージ(tーブチルパー オキシヘキサン)等の有機過酸化物、分子状酸素、アゾビスイソブチロニトリルアゾイソブチルバレロニトリル等のアゾ化合物等を使用することができる。

また、上記において、連鎖移動剤としては、例えば、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン等のパラフィン系炭化水素、プロピレン、ブテンー1、ヘキセンー1等のαーオレフィン、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、nーブチルアルデヒド等のアルデヒド、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン、芳香族炭化水素、塩素化炭化水素等を使用することができる。

更に又、上記において、ランダム共重合体を構成するシラン化合物の部分を変性ないし縮合させる方法、あるいは、グラフト共重合体を構成するシラン化合物の部分を変性ないし縮合させる方法としては、例えば、錫、亜鉛、鉄、鉛、コバルト等の金属のカルボン酸塩、チタン酸エステルおよびキレート化物等の有機金属化合物、有機塩基、無機酸、および、有機酸等のシラノール縮合触媒等を使用し、αーオレフィンとエチレン性不飽和シラン化合物とのランダム共重合体あるいはグラフト共重合体を構成するシラン化合物の部分のシラノール間の脱水縮合反応等を行うことにより、αーオレフィンとエチレン性不飽和シラン化合物との

10

15

20

共重合体の変性ないし縮合体を製造することができる。

なお、本発明において、 $\alpha$ -オレフィンとエチレン性不飽和シラン化合物との 共重合体を構成するエチレン性不飽和シラン化合物の含量としては、例えば、0.  $001\sim30$ 重量%、好ましくは、 $0.01\sim10$ 重量%、特に好ましくは、 $0.01\sim5$ 重量%が望ましいものである。

本発明において、αーオレフィンとエチレン性不飽和シラン化合物との共重合体を構成するエチレン性不飽和シラン化合物の含量が多い場合には、機械的強度および耐熱性等に優れているが、逆に、含量が過度になると、引っ張り伸びが劣る場合があり、また、遊離しているエチレン性不飽和シラン化合物が接着阻害となり、熱融着性等に劣る傾向にある。また、含量が少ない場合には、他の部材との接着性に劣る場合がある。

本発明において、太陽電池素子の表面側と裏面側に積層する充填材シート(A)を構成する材料としては、その強度、耐熱性、熱融着性等の効果を発揮させるために、エチレン性不飽和シラン化合物の含量としては、上記のような含量が最も好ましいものである。

# (2) 耐光剤、紫外線吸収剤、または、熱安定剤

次に、本発明において、太陽電池素子の表面側または裏面側の両面に積層する 充填材シート(A)を構成する耐光剤、紫外線吸収剤、または、熱安定剤につい て説明する。本発明においては、上記の耐光剤、紫外線吸収剤、または、熱安定 剤の1種ないし2種以上を添加することにより、長期にわたり安定した機械的強 度、接着強度、黄変防止、ひび割れ防止、優れた加工適性等の特性を有する充填 材シートを製造することができる。

#### (耐光剤)

まず、上記の耐光剤としては、シール性、全光線透過率等の充填材シートとし 25 ての性能を阻害せず、かつ、光による充填材シートの性能劣化を防止するものを 使用することができ、例えば、ヒンダードアミン系光安定剤を使用することがで きる。

具体的には、例えば、N, N'N"N"-テトラキスー(4,6-ビスー(ブチルー(N-メチルー2,2,6,6-テトラメチルピペリジンー4ーイル)アミノ)

ートリアジンー2ーイル)ー4,7ージアザデカンー1.10ージアミン、ジブ チルアミンー(1, 3, 5-トリアジン)-N, N'ービス(2, 2, 6, 6-テ トラメチルー4ーピペリジルー1,6ーヘキサメチレンジアミン)-N-(2. 2, 6, 6-テトラメチルー4-ピペリジル) ブチルアミン (の縮合物) 、ポリ  $\{6-(1, 1, 3, 3-r)\}$  $\{\vec{y}\}$   $\{(2, 2, 6, 6, 6 - 7)\}$  へキサメチレン  $\{(2, 2, 6, 6 - 7)\}$ イミノ}〕、コハク酸ジメチルと4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチ ルー1ーピペリジンエタノール重合物、デカン二酸ビス(2,2,6,6-テト ラメチル-1 (オクチルオキシ) -4-ピペリジニル) エステル、1, 1-ジメ 10 チルエチルヒドロペルオキシドとオクタンの反応生成物、ビス(1,2,2,6, 6 - ペンタメチルー 4 - ピペリジル) [[3, 5 - ビス (1, 1 - ジメチルエチ]]ル) -4-ヒドロキシフェニル] メチル] ブチルマロネート、ビス(1,2,2, 6,6-ペンタメチルー4-ピペリジル) セバケート及びメチル1,2,2,6, 6-ペンタメチルー4-ピペリジルセバケートの混合物、ビス(2, 2, 6, 6 15 ーテトラメチルー4ーピペリジル) セバケートなどを使用することができる。 また、必要によりこれらを複数併用することも可能である。

添加量は、耐光剤により異なるが、 $\alpha-$ オレフィンとエチレン性不飽和シラン化合物との共重合体またはその変性ないし縮合体に対し、 $0.01\sim5$ 重量%、好ましくは、 $0.01\sim3$ 重量%、更に好ましくは、 $0.01\sim1$ 重量%が望ましいものである。

上記において、上記範囲より少ないと、耐光剤としての効果が足りず、また、 上記範囲より多いと、シート表面にブリードアウトして接着性を阻害するおそれ がある。また、コスト高となることから好ましくないものである。

#### 25 (紫外線吸収剤)

20

次にまた、上記の紫外線吸収剤としては、例えば、ベンゾフェノン系、ベンゾ エート系、トリアゾール系、トリアジン系、サリチル酸誘導体系、アクリロニト リル誘導体系などの有機系化合物の他、酸化チタン、酸化亜鉛などの無機系微粒 子などを用いることもできる。 具体的には、例えば、ベンゾフェノン系としては、オクタベンゾン、2ーヒドロキシー4ーnーオクトキシーベンゾフェノン等、ベンゾエート系としては、2,4ージーtertーブチルフェニルー3,5ージーtertーブチルー4ーヒドロキシベンゾエート等、トリアゾール系としては、2ー〔5ークロロ(2H)ーベンゾトリアゾールー2ーイル〕ー4ーメチルー6ー(tertーブチル)フェノール、2,4ージーtertーブチルー6ー(5ークロロベンゾトリアゾールー2ーイル)フェノール等、トリアジン系としては、2ー(4,6ージフェニルー1,3,5ートリアジンー2ーイル)ー5ー〔(ヘキシル)オキシ〕ーフェノール等を使用することができる。

10 また、必要によりこれらを複数併用することも可能である。

添加量としては、紫外線吸収剤の種類により異なるが、 $\alpha$  ーオレフィンとエチレン性不飽和シラン化合物との共重合体またはその変性ないし縮合体に対し、 $0.01\sim5$  重量%、好ましくは、 $0.01\sim3$  重量%、更に好ましくは、0.01 ~1 重量%が望ましいものである。

15 上記範囲より少ないと紫外線吸収剤としての効果が足りず、また、上記範囲より多いと、シート表面にブリードアウトして接着性を阻害するおそれがある。また、コスト高となることから好ましくないものである。

### (熱安定剤)

更にまた、上記の熱安定剤としては、加工時の耐熱性のために用いるもので、 20 例えば、リン系熱安定剤、フェノール系熱安定剤、または、ラクトン系熱安定剤 を用いることができる。

具体的には、例えば、リン系熱安定剤としては、トリス(2,4ージーtertーブチルフェニル)フォスファイト、ビス〔2,4ービス(1,1ージメチルエチル)-6ーメチルフェニル〕エチルエステル亜リン酸、テトラキス(2,4 でジーtertーブチルフェニル)〔1,1ービフェニル〕-4,4'ージイルビスホスフォナイト、ビス(2,4ージーtertーブチルフェニル)ペンタエリスリトールジフォスファイト等、ラクトン系熱安定剤としては、3ーヒドロキシー5,7ージーtertーブチルーフラン-2ーオンおよびoーキシレンの反応生成物などを使用することができる。

また、必要によりこれらを複数併用することも可能である。

添加量としては、熱安定剤の種類により異なるが、 $\alpha$  ーオレフィンとエチレン性不飽和シラン化合物との共重合体またはその変性ないし縮合体に対し、0.0 1~5 重量%、好ましくは、0.0 1~3 重量%、更に好ましくは、0.0 1~1 重量%が望ましいものである。

上記範囲より少ないと熱安定剤としての効果が足りず、また、上記範囲より多いと、シート表面にブリードアウトして接着性を阻害するおそれがある。また、コスト高となることから好ましくないものである。

### (3) 樹脂組成物の製造方法

5

10 次に、本発明において、αーオレフィンとエチレン性不飽和シラン化合物との 共重合体またはその変性ないし縮合体と、耐光剤、紫外線吸収剤、または、熱安 定剤の1種ないし2種以上とを含む樹脂組成物の製造方法について説明する。こ のような本発明の樹脂組成物は、上記のようなαーオレフィンとエチレン性不飽 和シラン化合物との共重合体またはその変性ないし縮合体の1種ないし2種以上 に、上記のような耐光剤、紫外線吸収剤、または、熱安定剤の1種ないし2種以 15 上を添加し、更に、必要ならば、本発明の効果を損なわない範囲で、上記の成分 以外の成分を任意に添加し、具体的には、例えば、通常用いられる各種の添加剤、 例えば、酸化防止剤、造核剤、中和剤、滑剤、ブロッキング防止剤、帯電防止剤、 分散剤、流動性改良剤、離型剤、難燃剤、着色剤、充填材等を任意に添加し、更 に必要ならば、溶剤、希釈剤等を添加し、例えば、ヘンシェルミキサー、リボン 20 ブレンダー、V型ブレンダー等により均一に混合した後、一軸又は多軸押出機、 ロール、バンバリーミキサー、ニーダー、ブラベンダー等により溶融混練して、 ペレット状あるいは粉末状等の性状からなる樹脂組成物として調製することがで きる。なお、上記樹脂組成物中のαーオレフィンとエチレン性不飽和シラン化合 物との共重合体またはその変性ないし縮合体の含有量は、0.01重量%以上で 25 あることが好ましく、より好ましくは1重量%以上、さらに好ましくは3重量% 以上である。

なお、本発明において、上記の樹脂組成物については、更に、本発明を損なわない範囲で他の樹脂を添加して樹脂組成物を調製することができる。

10

15

20

上記の樹脂としては、例えば、メタロセン触媒を使用して重合したエチレンー αーオレフィン共重合体等も使用し得るが、このように主ポリマーとなる高分子 の分子量分布が狭いものは成形性に幾分劣るため、密度の異なる低密度ポリエチレンやポリプロピレン等を使用し、これを添加してその成形性の向上を図ること も可能である。

## 2. 充填材シート(B)

次に、充填材シート(B)について説明する。

充填材シート(B)は、無水マレイン酸変性ポリオレフィンと、耐光剤、紫外線吸収剤、または、熱安定剤の1種ないし2種以上とを含む樹脂組成物による樹脂膜からなる。以下、この樹脂組成物の各成分および樹脂組成物の製造方法について説明する。

## (1)無水マレイン酸変性ポリオレフィン

本発明に用いられる太陽電池素子の表面側または裏面側の両面に積層する充填 材シート (B) を構成する無水マレイン酸変性ポリオレフィンは、αーオレフィンと必要に応じて用いられるその他の不飽和モノマーとを重合させて得られるポリオレフィン系重合体に、無水マレイン酸がグラフト共重合されて変性されたものである。充填材シート (B) は、このような無水マレイン酸変性ポリオレフィンを用いることにより、表面処理された表面保護シートや裏面保護シートの表面に存在する極性基との反応性に富み、これらの保護シートとの接着安定性が確保できる点で有用である。また、無水マレイン酸変性ポリオレフィンは、接着形成過程において低分子量化合物を副生しないことから、作業環境を悪化させることがなく、コスト的にも有利である。

本発明の充填材シート(B)においては、上記無水マレイン酸変性ポリオレフィンは、1種単独でも2種以上を併用することもできる。

25 このような無水マレイン酸変性ポリオレフィンは、 $\alpha$ -オレフィンの1種ないし2種以上と、必要ならば、その他の不飽和モノマーの1種ないし2種以上とを、所望の反応容器を使用し、例えば、圧力が通常  $500\sim4000$  k g/c m²、好ましくは  $1000\sim4000$  k g/c m²、温度が通常  $100\sim400$  %、好ましくは  $150\sim350$  %の条件下で、ラジカル重合開始剤および必要ならば連

鎖移動剤の存在下で同時にあるいは段階的に重合させ、次いで、その重合によって生成するポリオレフィン系重合体に、無水マレイン酸をグラフト共重合させることにより製造される。

本発明に用いられるαーオレフィンとしては、例えば、エチレン、プロピレン、 1ープテン、イソブチレン、1ーペンテン、2ーメチルー1ーブテン、3ーメチ ルー1ーブテン、1ーヘキセン、1ーヘプテン、4ーメチルペンテンー1、1ー オクテン、1ーノネン、または、1ーデセンなどが挙げられる。

5

また、これらのαーオレフィンの1種ないし2種以上からなる重合体部分としては、透明性、加工適性、接着性、コスト等の観点から、低密度ポリエチレン、

10 中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、およびシングルサイト触媒を使用して重合したエチレンとαーオレフィンとの共重合体などが好ましく挙げられる。

これらのなかでも、直鎖状低密度ポリエチレンは、分子量分布が狭いため、接着形成過程において低分子量ポリマーに起因する低分子量化合物を副生しない点で特に好ましい。

なお、上記ポリオレフィン系重合体に必要に応じて用いられるその他の不飽和モノマー、ラジカル重合開始剤、および連鎖移動剤としては、充填材シート(A)で述べたものと同じものを使用することができる。

本発明に用いられる無水マレイン酸変性ポリオレフィンは、上記のようなポリ 20 オレフィン系重合体に対し、無水マレイン酸がグラフト共重合されて変性された ものである。本発明において、この無水マレイン酸変性ポリオレフィンにおける 無水マレイン酸の含有率は、0.001重量%~30重量%の範囲内であること が好ましく、より好ましくは0.01重量%~10重量%、さらに好ましくは0.01重量%~5重量%である。

25 無水マレイン酸の含有率が多いと、表面保護シートとして大気圧プラズマ処理が施されたフッ素系樹脂シートや、裏面保護シートとしてポリエステル系塗料が 塗布されたカラー鋼鈑などの接着性が得られにくい材料を用いた場合でも、その 表面の官能基と強固に接着することができるので、接着安定性が確保できる点で 好ましい。ただし、無水マレイン酸の含有率が過度になると、未反応物及び副生

10

15

20

物の生成を制御することができず接着性能が低下する。

本発明において、このような無水マレイン酸変性ポリオレフィンのゲルパーミエーションクロマトグラフィ法により求めた重量平均分子量は1,000~1300,000の範囲内であることが好ましく、より好ましくは10,000~500,000、さらに好ましくは50,000~100,000である。この範囲より低いと、未反応物及び副生成物の生成を制御することができず、接着性能が低下する。逆に、この範囲より高いと、透明性が悪くなる。

また、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比(Mw/Mn)は 6以下であることが好ましく、より好ましくは5以下、さらに好ましくは4以下 である。この範囲内であると、分子量分布の分散が狭いため、低分子量ポリマー に起因する副生成物の生成が抑えられる。

なお、本発明において、数平均分子量(Mn)は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ法により、分子サイズの差に基づいて分離して得られた分子量分布図から求められる。

(2) 耐光剤、紫外線吸収剤、または、熱安定剤

本発明の充填材シート(B)を構成する樹脂膜は、上記無水マレイン酸変性ポリオレフィンに加えて、さらに、耐光剤、紫外線吸収剤、または、熱安定剤の1種ないし2種以上を含む樹脂組成物を用いて得られるものであることが好ましい。このような充填材シート(B)に用いられる耐光剤、紫外線吸収剤、または熱安定剤としては、充填材シート(A)において説明したものと同じものが使用でき、その使用量についても同様の範囲内であることが好ましい。

#### (3) 樹脂組成物の製造方法

次に、無水マレイン酸変性ポリオレフィンと、耐光剤、紫外線吸収剤、または、 熱安定剤の1種ないし2種以上とを含む樹脂組成物の製造方法について説明する。 25 このような本発明の樹脂組成物は、上記のような無水マレイン酸変性ポリオレフィンの1種ないし2種以上に、上記のような耐光剤、紫外線吸収剤、または、熱安定剤の1種ないし2種以上を添加し、更に、必要ならば、本発明の効果を損なわない範囲で、上記の成分以外の成分を任意に添加し、具体的には、例えば、通常用いられる各種の添加剤、例えば、酸化防止剤、造核剤、中和剤、滑剤、ブロ

ッキング防止剤、帯電防止剤、分散剤、流動性改良剤、離型剤、難燃剤、着色剤、 充填材等を任意に添加し、更に必要ならば、溶剤、希釈剤等を添加し、例えば、 ヘンシェルミキサー、リボンブレンダー、V型ブレンダー等により均一に混合し た後、一軸又は多軸押出機、ロール、バンバリーミキサー、ニーダー、ブラベン ダー等により溶融混練して、ペレット状あるいは粉末状等の性状からなる樹脂組 成物として調製することができる。なお、上記樹脂組成物中の無水マレイン酸変 性ポリオレフィンの含有量は、0.01重量%以上であることが好ましく、より 好ましくは1重量%以上、さらに好ましくは3重量%以上である。

なお、本発明において、上記の樹脂組成物については、更に、本発明を損なわない範囲で他の樹脂を添加して樹脂組成物を調製することができる。他の樹脂としては、充填材シート(A)において述べたものと同様の理由で、成形性を向上させるために、密度の異なる低密度ポリエチレンやポリプロピレン等を使用するのが好ましい。

## 3. 充填材シートの製造方法

下で、本発明において、αーオレフィンとエチレン性不飽和シラン化合物との共重合体またはその変性ないし縮合体と、耐光剤、紫外線吸収剤、または、熱安定剤の1種ないし2種以上とを含む樹脂組成物、あるいは、無水マレイン酸変性ポリオレフィンと、耐光剤、紫外線吸収剤、または、熱安定剤の1種ないし2種以上とを含む樹脂組成物を使用し、これによる樹脂膜からなる充填材シートを形成する方法について説明する。このような方法としては、例えば、上記で調製した本発明にかかる樹脂組成物を使用し、通常の熱可塑性樹脂において通常用いられる成形法、すなわち、射出成形、押出成形、中空成形、圧縮成形、回転成形等の各種成形法により、上記の本発明にかかる樹脂組成物によるフィルムないしシートを成形し、そのフィルムないしシートを樹脂膜として充填材シートを製造する方法を挙げることができる。

また、本発明において、上記の樹脂組成物を、マスターバッチの形で使用し、 而して、これを混合・成形する場合には、分散性、成形性等に優れていることか ら好ましいものである。

而して、本発明においては、上記の本発明にかかる樹脂組成物によるフィルム

10

15

ないしシートを使用し、これを、表面保護シート、充填剤層としての上記のフィルムないしシート、光起電力素子としての太陽電池素子、充填剤層としての上記のフィルムないしシート、および、裏面保護シートを順次に積層し、次いで、これらを、真空吸引等により一体化して加熱圧着するラミネーション法等の通常の成形法を利用し、上記の各層を一体成形体として加熱圧着成形して、太陽電池モジュールを製造することができる。

あるいは、本発明においては、上記の本発明にかかる樹脂組成物を使用し、通常の熱可塑性樹脂において通常用いられる成形法、すなわち、Tダイ押出成形等の各種成形法により、上記の本発明にかかる樹脂組成物を使用し、これを、太陽電池素子の表面と、その裏面に溶融押出積層して、上記の本発明にかかる樹脂組成物による押出樹脂層を太陽電池素子の表面とその裏面に形成し、該押出樹脂層を樹脂膜として充填材シートを構成することができる。

すなわち、本発明においては、上記の本発明にかかる樹脂組成物を使用し、これを、太陽電池素子の表面と裏面に溶融押出積層して押出樹脂層を形成し、次いで、表面保護シート、充填剤層としての押出樹脂層をその表面と裏面に有する太陽電池素子、および、裏面保護シートを順次に積層し、次いで、これらを、真空吸引等により一体化して加熱圧着するラミネーション法等の通常の成形法を利用し、上記の各層を一体成形体として加熱圧着成形して、太陽電池モジュールを製造することができる。

更にまた、本発明においては、上記の本発明にかかる樹脂組成物を使用し、通常の熱可塑性樹脂において通常用いられる成形法、すなわち、Tダイ押出成形等の各種成形法により、上記の本発明にかかる樹脂組成物を使用し、これを、表面保護シートと裏面保護シートとの表面に溶融押出積層して、上記の本発明にかかる樹脂組成物による押出樹脂層を表面保護シートと裏面保護シートとのそれぞれの表面に形成し、該押出樹脂層を樹脂膜として充填材シートを構成することができるものである。

すなわち、本発明においては、上記の本発明にかかる樹脂組成物を使用し、これを、表面保護シートと裏面保護シートとのそれぞれの表面に溶融押出積層して押出樹脂層を形成し、次いで、表面保護シート、その表面に積層した充填材シー

20

25

トとしての押出樹脂層、太陽電池素子、裏面保護シートの表面に積層した充填材シートとしての押出樹脂層、および、裏面保護シートを順次に積層し、次いで、これらを、真空吸引等により一体化して加熱圧着するラミネーション法等の通常の成形法を利用し、上記の各層を一体成形体として加熱圧着成形して、太陽電池モジュールを製造することができる。

また、本発明においては、例えば、表面保護シートとしてのガラス基板等の表面に、アモルファスシリコン太陽電池素子を構成するp層、i層、n層等を形成し、次いで、上記の本発明にかかる樹脂組成物を使用し、これを、上記で形成したアモルファスシリコン太陽電池素子の表面に溶融押出積層して充填材シートとしての押出樹脂層を形成し、更に、その押出樹脂層の面に、裏面保護シートを積層し、次いで、これらを、真空吸引等により一体化して加熱圧着するラミネーション法等の通常の成形法を利用し、上記の各層を一体成形体として加熱圧着成形して、太陽電池モジュールを製造することができる。

本発明において、上記の本発明にかかる樹脂組成物による樹脂膜からなる充填 15 材シートとしては、その膜厚が $100\mu$ m $\sim 1$ mm、好ましくは、 $300\mu$ m $\sim 600$ mmが好ましいものである。

而して、上記の本発明にかかる樹脂組成物による樹脂膜からなる充填材シートは、太陽電池モジュールを成形する際に行われる加熱圧着により、熱融着性等を示し、表面保護シート、充填材シートとしての上記のフィルムないしシート、光起電力素子としての太陽電池素子、充填材シートとしての上記のフィルムないしシート、および、裏面保護シートを順次に積層されると共に熱融着されて極めて耐久性に優れた太陽電池モジュールを製造可能とするものである。

また、上記の本発明にかかる樹脂組成物による樹脂膜からなる充填材シートは、 熱等の作用により、それ自身が影響を受け、その構造等が破壊されたり、あるい は、分解する等の現象は認められず、従って、その破壊、分解等に伴う分解ガス、 不純物等の発生は認められないものであり、これによる太陽電池素子等の悪影響 等は発生せず、極めて耐久性に優れた太陽電池モジュールを製造可能とするもの である。

更に、上記の本発明にかかる樹脂組成物による樹脂膜からなる充填材シートは、

強度、耐久性等に優れ、かつ、耐候性、耐熱性、耐光性、耐水性、耐風圧性、耐降雹性等の諸特性に優れ、また、耐スクラッチ性、衝撃吸収性等に優れていることから、極めて耐久性に優れた太陽電池モジュールを製造可能とするものである。本発明の太陽電池モジュール用充填材シートのゲル分率は、10%以下であることが好ましく、0%であることが特に好ましい。ゲル分率がこの範囲を超えると、太陽電池モジュール製造時の加工性が低下したり、表面保護シートや裏面保護シートとの密着性が不十分となる可能性がある。なお、上記充填材シートのゲル分率とは、例えば、表面保護シート、充填材シート、太陽電池素子、充填材シート、および裏面保護シートをこの順に積層し、次いでこれらを一体として、真空吸引して加熱圧着するラミネーション法等の通常の成形法を利用して、各層を一体成形体として太陽電池モジュールを製造したときの剥離層のゲル分率をいう。

### [2] 太陽電池モジュール

15

次に、本発明において、上記の本発明にかかる樹脂組成物による樹脂膜からなる る充填材シートを使用して製造する本発明にかかる太陽電池モジュールについて 説明する。

まず、上記の本発明にかかる樹脂組成物による樹脂膜からなる充填材シートを使用して製造する本発明にかかる太陽電池モジュールについてその層構成を、図面等を用いて例示する。図1は、本発明にかかる太陽電池モジュールについてその層構成の一例を示す概略的断面図である。

20 本発明にかかる太陽電池モジュール10は、図1に示すように、表面保護シート1、充填材シート2、光起電力素子としての太陽電池素子3、充填材シート4、および、裏面保護シート5を順次に積層し、次いで、これらを真空吸引して加熱圧着するラミネーション法等の通常の成形法を用いて、上記の各層を一体化成形体とした構成からなることを基本構造とするものである。

25 上記の例示は、本発明にかかる太陽電池モジュールについてその一例を示すも のであり、本発明はこれにより限定されるものではない。

例えば、図示しないが、上記の太陽電池モジュールにおいては、太陽光の吸収性、補強等の目的のもとに、更に、他の基材等を任意に加えて積層し、一体化して太陽電池モジュールを製造することができるものである。以下、本発明にかか

る太陽電池モジュールの各層について詳細に説明する。

### 1. 表面保護シート

上記において、本発明にかかる太陽電池モジュールを構成する表面保護シートとしては、太陽光の透過性、電気絶縁性等を有し、かつ、機械的あるいは化学的ないし物理的強度に優れ、具体的には、耐候性、耐熱性、耐水性、耐光性、耐風圧性、耐降雹性、耐薬品性等の諸堅牢性に優れ、特に、耐光性に優れていると共に水分、酸素等の侵入を防止する防湿性に優れ、また、表面硬度が高く、かつ、表面の汚れ、ゴミ等の蓄積を防止する防汚性に優れ、極めて耐久性に富み、その保護能力性が高いこと等の特性を有することが望ましいものである。

本発明において、上記のような表面保護シートとしては、具体的には、例えば、ガラス板等は勿論のこと、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、環状ポリオレフィン系樹脂、フッ素系樹脂、ポリスチレン系樹脂、アクリロニトリルースチレン共重合体(AS樹脂)、アクリロニトリルーブタジエンースチレン共重合体(ABS樹脂)、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリ(メタ)アクリル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル系樹脂、各種のナイロン等のポリアミド系樹脂、ポリイミド系樹脂、ポリアミドイミド系樹脂、ポリアリールフタレート系樹脂、シリコーン系樹脂、ポリスルホン系樹脂、ポリフェニレンスルフィド系樹脂、ポリエーテルスルホン系樹脂、ポリウレタン系樹脂、アセタール系樹脂、セルロース系樹脂等の各種の樹脂のフィルムないしシートを使用することができる。

本発明においては、上記の樹脂のフィルムないしシートの中でも、特に、フッ素系樹脂、環状ポリオレフィン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリ (メタ) アクリル系樹脂、または、ポリエステル系樹脂のフィルムないしシートを使用することが好ましいものである。

25 而して、本発明において、上記のようなフッ素系樹脂、環状ポリオレフィン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリ (メタ) アクリル樹脂、または、ポリエステル系樹脂のフィルムないしシートは、機械的特性、化学的特性、物理的特性等に優れ、具体的には、耐候性、耐熱性、耐水性、耐光性、耐防湿性、耐汚染性、耐薬品性等の諸堅牢性に優れ、また、そのフレキシブル性や機械的特性、化学的

特性等から軽量で、かつ、加工性等に優れ、そのハンドリングし易い等の利点を 有するものである。

特に、本発明においては、上記のような各種の樹脂のフィルムないしシートのなかでも、ポリフッ化ビニル系樹脂(PVF)、または、テトラフルオロエチレンとエチレンまたはプロピレンとのコポリマー(ETFE)からなるフッ素系樹脂シート、あるいは、特に、シクロペンタジエンおよびその誘導体、ジシクロペンタジエンおよびその誘導体、または、ノルボルナジエンおよびその誘導体等の環状ジエンのポリマーないしコポリマーからなる環状ポリオレフィン系樹脂シートを使用することが好ましいものである。

5

10 而して、本発明において、上記のようなフッ素系樹脂シートあるいは環状ポリオレフィン系樹脂シートを使用することにより、それらが有する機械的特性、化学的特性、物理的特性等の優れた特性、具体的には、耐候性、耐熱性、耐水性、耐光性、耐防湿性、耐汚染性、耐薬品性等の諸特性を利用して太陽電池モジュールを構成する表面保護シートとするものであり、これにより、耐久性、保護機能15 性等を有し、また、そのフレキシブル性や機械的特性、化学的特性等から軽く、かつ、加工性等に優れ、そのハンドリングし易い等の利点を有するものである。

本発明に用いられる表面保護シートとしては、充填材シートとの密着性を向上させるために、上記の各種の樹脂のフィルムないしシートに、表面処理層が設けられていることが 好ましい。

20 このような表面処理層は、例えば、コロナ放電処理、オゾン処理、酸素ガスもしくは窒素ガス等を用いた低温プラズマ処理、グロー放電処理、化学薬品等を用いて処理する酸化処理等の前処理を任意に施し、例えば、コロナ処理層、オゾン処理層、プラズマ処理層、酸化処理層等を形成して設けることができる。これらのなかでも、大気圧下で処理ガスを任意に選択でき、自由にポリマー表面が構築できることから、特にプラズマ処理層が好ま25 しい。

特に、本発明の表面保護シートとしては、上記のようなフッ素系樹脂シートを基材として、上記表面処理層、とりわけプラズマ処理層が設けられた表面保護シートを用いるのが好ましい。このような表面保護シートは、透明性に優れ、耐候性が良好であり、機械的強度が大きく、耐薬品性に優れており、また、広い温度領域で安定であることから耐熱性に

優れており、耐水性、耐光性、耐防湿性および耐汚染性などの要求特性を満たすことができるからである。

表面保護シートに表面処理層が設けられている場合には、充填材シートとしては、本発明の充填材シート(B)を用いることが好ましい。充填材シート(B)の構成材料である無水マレイン酸変性ポリオレフィンが、表面処理層に存在する極性基と反応し、表面保護シートと充填材シートとの界面における接着安定性が確保されるからである。

本発明において、各種の樹脂のフィルムないしシートの膜厚としては、 $6\sim3$ 00 $\mu$ m、より好ましくは、 $9\sim150$  $\mu$ mが望ましい。

また、本発明において、各種の樹脂のフィルムないしシートとしては、可視光 透過率が、90%以上、好ましくは、95%以上であって、入射する太陽光を全 て透過する性質を有することが望ましいものである。なお、本発明において、可 視光透過率は、カラーコンピュータにより測定することができる。

20

25

なお、上記の各種の樹脂の1種ないしそれ以上を使用し、その製膜化に際して、例えば、フィルムの加工性、耐熱性、耐候性、機械的性質、寸法安定性、抗酸化性、滑り性、離形性、難燃性、抗力ビ性、電気的特性、強度等を改良、改質する目的で、種々のプラスチック配合剤や添加剤等を添加することができ、その添加量としては、極微量から数十%まで、その目的に応じて、任意に添加することができる。

上記において、一般的な添加剤としては、例えば、滑剤、架橋剤、酸化防止剤、 紫外線吸収剤、光安定剤、充填剤、強化繊維、補強剤、帯電防止剤、難燃剤、耐 炎剤、発泡剤、防カビ剤、顔料等を使用することができ、更には、改質用樹脂等 も使用することができる。

而して、本発明においては、上記の添加剤の中でも、特に、耐候性、耐突き刺し性等を向上させるために、紫外線吸収剤、酸化防止剤、あるいは、強化繊維の1種ないし2種以上を練り込み加工してなる各種の樹脂のフィルムないしシートを使用することが好ましいものである。

上記の紫外線吸収剤としては、太陽光中の有害な紫外線を吸収して、分子内で無害な熱エネルギーへと変換し、高分子中の光劣化開始の活性種が励起されるのを防止するものであり、例えば、ベングフェノン系、ベングトリアゾール系、サルチレート系、アクリルニトリル系、金属錯塩系、ヒンダードアミン系、超微粒子酸化チタン(粒子径、 $0.01\sim0.06~\mu$  m) あるいは超微粒子酸化亜鉛( $0.01\sim0.04~\mu$  m) 等の無機系ないし有機系等の紫外線吸収剤の1種ないしそれ以上を使用することができる。

また、上記の酸化防止剤としては、高分子の光劣化あるいは熱劣化等を防止す 15 るものであり、例えば、フェノール系、アミン系、硫黄系、燐酸系等の酸化防止 剤を使用することができる。

更に、上記の紫外線吸収剤あるいは酸化防止剤としては、例えば、ポリマーを構成する主鎖または側鎖に、上記のベンゾフェノン系等の紫外線吸収剤あるいは上記のフェノール系等の酸化防止剤を化学結合させてなるポリマー型の紫外線吸収剤あるいは酸化防止剤等も使用することができる。

また、上記の強化繊維としては、例えば、ガラス繊維、炭素繊維、アラミド繊維、ポリアミド繊維、ポリエステル繊維、ポリプロピレン繊維、ポリアクリロニトリル繊維、天然繊維等を使用することができ、それらは、長ないし短繊維状物、または、織布ないし不織布状物等で使用することができる。

25 上記の紫外線吸収剤、酸化防止剤、強化繊維等の含有量としては、その粒子形状、密度等によって異なるが、0.1~10重量%が好ましい。

#### 2. 太陽電池素子

5

20

次に、本発明において、前述の太陽電池モジュールを構成する光起電力素子としての太陽電池素子について説明する。このような太陽電池素子としては、太陽

10

20

25

電池素子として一般に用いられるもの、例えば、単結晶シリコン型太陽電池素子、多結晶シリコン型太陽電池素子等の結晶シリコン太陽電池素子、シングル接合型あるいはタンデム構造型等からなるアモルファスシリコン太陽電池素子、ガリウムヒ素(GaAs)やインジウム燐(InP)等のIII-V族化合物半導体太陽電池素子、カドミウムテルル(CdTe)や銅インジウムセレナイド( $CuInSe_2$ )等のII-VI族化合物半導体太陽電池素子等を使用することができる。

更に、薄膜多結晶性シリコン太陽電池素子、薄膜微結晶性シリコン太陽電池素子、薄膜結晶シリコン太陽電池素子とアモルファスシリコン太陽電池素子とのハイブリッド素子等も使用することができる。

而して、本発明において、太陽電池素子は、例えば、ガラス基板、プラスチック基板、金属基板等の基板の上に、pn接合構造等の結晶シリコン、p-i-n接合構造等のアモルファスシリコン、化合物半導体等の起電力部分が形成されて太陽電池素子を構成するものである。

## 15 3. 裏面保護シート

また、本発明において、前述の太陽電池モジュールを構成する裏面保護シートについて説明する。このような裏面保護シートとしては、耐熱性、耐光性、耐水性等の耐候性を有し、物理的あるいは化学的強度性、強靭性等に優れ、更に、光起電力素子としての太陽電池素子の保護ということから、耐スクラッチ性、衝撃吸収性等に優れていることが必要である。

上記の裏面保護シートは、前述の表面保護シートのように必ずしも透明性を有 している必要はなく、透明性を有していても有していなくてもよい。

而して、本発明において、上記の裏面保護シートとしては、例えば、絶縁性の 樹脂のフィルムないしシートを使用することができ、基本的には、前述の表面保 護シートにおいて例示した各種の樹脂のフィルムないしシートを同様に使用する ことができるものである。

本発明においては、裏面保護シートとしては、具体的には、例えば、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、環状ポリオレフィン系樹脂、フッ素系樹脂、ポリスチレン系樹脂、アクリロニトリルースチレン共重合体(AS樹脂)、アク

10

15

20

リロニトリルーブタジエンースチレン共重合体(ABS樹脂)、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリ(メタ)アクリル樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル系樹脂、各種のナイロン等のポリアミド系樹脂、ポリイミド系樹脂、ポリアミドイミド系樹脂、ポリアリールフタレート系樹脂、シリコーン系樹脂、ポリスルホン系樹脂、ポリフェニレンスルフィド系樹脂、ポリエーテルスルホン系樹脂、ポリウレタン系樹脂、アセタール系樹脂、セルロース系樹脂等の各種の樹脂のフィルムないしシートを使用することができる。

本発明においては、上記の樹脂のフィルムないしシートの中でも、特に、フッ 素系樹脂、環状ポリオレフィン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリ (メタ) アクリル系樹脂、または、ポリエステル系樹脂のフィルムないしシートを使用することが好ましいものである。

而して、本発明において、上記のようなフッ素系樹脂、環状ポリオレフィン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリ(メタ)アクリル系樹脂、または、ポリエステル系樹脂のフィルムないしシートは、機械的特性、化学的特性、物理的特性等に優れ、具体的には、耐候性、耐熱性、耐水性、耐光性、耐防湿性、耐汚染性、耐薬品性等の諸堅牢性に優れて、太陽電池を構成する保護シートとして有用であり、耐久性、保護機能性等に優れ、また、そのフレキシブル性や機械的特性、化学的特性等から軽量で、かつ、加工性等に優れ、そのハンドリングし易い等の利点を有するものである。

本発明においては、上記のような各種の樹脂のフィルムないしシートのなかでも、前述の表面保護シートと同様に、例えば、前述のフッ素系樹脂シート、特に、ポリフッ化ビニル系樹脂(PVF)、または、テトラフルオロエチレンとエチレンまたはプロピレンとのコポリマー(ETFE)からなるフッ素系樹脂シート、 あるいは、環状ポリオレフィン系樹脂シート、特に、シクロペンタジエンおよびその誘導体、ジシクロペンタジエンおよびその誘導体、または、ノルボルナジエンおよびその誘導体等の環状ジエンのポリマーないしコポリマーからなる環状ポリオレフィン系樹脂シートを使用することが好ましいものである。

而して、本発明において、上記のようなフッ素系樹脂シートあるいは環状ポリ

**15** 

20

オレフィン系樹脂シートを使用することにより、それらが有する機械的特性、化学的特性、物理的特性等の優れた特性、具体的には、耐候性、耐熱性、耐水性、耐光性、耐防湿性、耐汚染性、耐薬品性等の諸特性を利用して太陽電池モジュールを構成する裏面保護シートとするものであり、これにより、耐久性、保護機能性等を有し、また、そのフレキシブル性や機械的特性、化学的特性等から軽く、かつ、加工性等に優れ、そのハンドリングし易い等の利点を有するものである。

本発明において、上記の各種の樹脂のフィルムないしシートとしては、前述の 表面保護シートと同様にして、各種の樹脂のフィルムないしシートを製造し、更 に、要すれば、1軸ないし2軸方向に延伸加工することも可能なものである。

10 更に、上記の各種の樹脂の1種ないしそれ以上を使用し、その製膜化に際して、 前述の表面保護シートと同様に、種々のプラスチック配合剤や添加剤等を添加す ることができるものである。

上記の添加剤の中でも、前述の表面保護シートと同様に、特に、耐候性、耐突 き刺し性等を向上させるために、紫外線吸収剤、酸化防止剤、あるいは、強化繊 維の1種ないし2種以上を練り込み加工してなる各種の樹脂のフィルムないしシ ートを使用することが好ましいものである。

上記の紫外線吸収剤としては、前述と同様に、無機系ないし有機系等の紫外線吸収剤の1種ないしそれ以上を使用することができ、また、上記の酸化防止剤としては、前述と同様に、フェノール系、アミン系、硫黄系、燐酸系等の酸化防止剤を使用することができ、更に、上記の紫外線吸収剤あるいは酸化防止剤としては、例えば、ポリマーを構成する主鎖または側鎖に、上記のベンゾフェノン系等の紫外線吸収剤あるいは上記のフェノール系等の酸化防止剤を化学結合させてなるポリマー型の紫外線吸収剤あるいは酸化防止剤等も使用することができる。

また、上記の強化繊維としては、前述と同様に、例えば、ガラス繊維、炭素繊25 維、アラミド繊維、ポリアミド繊維、ポリエステル繊維、ポリプロピレン繊維、ポリアクリロニトリル繊維、天然繊維等を使用することができ、それらは、長ないし短繊維状物、または、織布ないし不織布状物等で使用することができる。

また、上記の樹脂のフィルムないしシートにおいて、その膜厚としては、12  $\sim 200 \mu \,\mathrm{m}$ 、より好ましくは、25 $\sim 150 \,\mu \,\mathrm{m}$ が望ましい。

10

15

20

また、本発明において、上記の太陽電池モジュールを構成する裏面保護シートとしては、上記のような樹脂のフィルムないしシートの2種以上を使用し、それらを接着剤層等を介して積層した積層材、あるいは、上記の樹脂のフィルムないしシートに、例えば、アルミニウム箔等の金属箔を積層した積層材、更には、金属板、あるいはまた、太陽電池モジュールの裏面の装飾性、意匠性等を考慮して、上記の樹脂のフィルムないしシートを、染料、顔料等の着色剤を使用して着色ないし装飾した樹脂のフィルムないしシート等も使用することができるものである。

また、本発明においては、上述の裏面保護シートの要求特性を満たすものとして、鋼鈑の表面に塗膜を設けたいわゆるカラー鋼鈑を好ましく用いることができる。

カラー鋼飯の原板の鋼飯としては、通常カラー鋼飯に用いられるものであれば特に限定されるものではないが、耐食性、加工性、耐熱性、熱反射性に優れており、また、耐久性に優れ、鉄に対する犠牲防錆作用に優れていることから、鉄鋼の上に亜鉛とアルミニウムの合金を被覆したガルバリウム鋼鈑を用いることが好ましい。

また、塗膜としては、鋼鈑の表面に絶縁膜を形成して、耐食性や装飾性を付与できるものであれば特に限定されるものではないが、例えば、フッ素樹脂系塗膜やポリエステル系塗膜などを好ましく用いることができる。フッ素樹脂系塗膜は、耐汚染性、耐薬品性、耐食性、および耐熱性に優れており、ポリエステル系塗膜は、耐食性に優れ、しかも低コストであるからである。

なお、裏面保護シートとして、上述のようなカラー鋼鈑を用いる場合には、充填材シートとしては、本発明の充填材シート(B)を用いることが好ましい。充填材シート(B)は、無水マレイン酸変性ポリオレフィンを用いていることから、このような塗膜に対しても、塗膜表面に存在する極性基と反応し、高い接着安定性を確保できるからである。

25 本発明において、上記のフィルムないしシートは、未延伸、一軸ないし二軸方向に延伸されたもの等のいずれのものでも使用することができる。

また、その厚さは、任意であるが、数  $\mu$  mから 3 mmの範囲から選択して使用することができる。

更に、本発明においては、フィルムないしシートとしては、押し出し成膜、イ

ンフレーション成膜、コーティング膜等のいずれの性状の膜でもよい。

# 4. その他の素材

なお、本発明において、前述の本発明にかかる太陽電池モジュールを製造するに際して は、その強度、耐候性、耐スクラッチ性等の諸堅牢性を向上させるために、その他の素材、 例えば、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、線状低密度ポ リエチレン、ポリプロピレン、エチレンープロピレン共重合体、エチレンー酢酸ビニル共 重合体、アイオノマー樹脂、エチレンーアクリル酸エチル共重合体、エチレンーアクリル 酸またはメタクリル酸共重合体、メチルペンテンポリマー、ポリブテン系樹脂、ポリ塩化 ビニル系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、ポリ塩化ビニリデン系樹脂、塩化ビニルー塩化ビ ニリデン共重合体、ポリ(メタ)アクリル系樹脂、ポリアクリルニトリル系樹脂、ポリス 10 チレン系樹脂、アクリロニトリルースチレン共重合体(AS系樹脂)、アクリロニトリル ーブタジエンースチレン共重合体(ABS系樹脂)、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系 樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、エチレン一酢酸ビニル共 重合体のケン化物、フッ素系樹脂、ジエン系樹脂、ポリアセタール系樹脂、ポリウレタン 系樹脂、ニトロセルロース等の一般に用いられる樹脂のフィルムないしシートから任意に 15 選択して使用することができる。

### 5. 太陽電池モジュールの製造方法

20

25

次に、本発明において、前述の本発明にかかる太陽電池モジュールを製造する 方法について説明する。このような製造方法の一例を示すと、一般に用いられる 方法、例えば、表面保護シート、本発明にかかる充填剤シート、光起電力素子と しての太陽電池素子、本発明にかかる充填剤シート、および、裏面保護シート等 を対向させて、順次に積層し、更に、必要ならば、各層間に、その他の素材を任 意に積層し、次いで、これらを、真空吸引等により一体化して加熱圧着するラミ ネーション法等の通常の成形法を利用し、上記の各層を一体成形体として加熱圧 着成形して、本発明にかかる太陽電池モジュールを製造する方法を挙げることが できる。なお、上記方法においては、表面保護シートと充填材シートとが、予め 積層され、一体化しているものや、裏面保護シートと充填材シートとが、予め積 層され、一体化しているものを用いることもできる。

上記において、必要ならば、各層間の接着性等を高めるために、(メタ)アク

20

25

リル系樹脂、オレフィン系樹脂、ビニル系樹脂等の樹脂をビヒクルの主成分とする加熱溶融型接着剤、溶剤型接着剤、光効果型接着剤等を使用することができる。

なお、上記の積層において、各積層対向面には、密着性を向上させるために、 必要に応じて、例えば、コロナ放電処理、オゾン処理、酸素ガスもしくは窒素ガス等を用いた低温プラズマ処理、グロー放電処理、化学薬品等を用いて処理する 酸化処理等の前処理を任意に施すことができる。

更に、上記の積層においては、各積層対向面に、予め、プライマーコート剤層、 アンダーコート剤層、接着剤層、あるいは、アンカーコート剤層等を任意に形成 して、表面前処理を行うこともできる。

10 上記の前処理のコート剤層としては、例えば、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリウレタン系樹脂、エポキシ系樹脂、フェノール系樹脂、(メタ)アクリル系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、ポリエチレンあるいはポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂あるいはその共重合体ないし変性樹脂、セルロース系樹脂等をビヒクルの主成分とする樹脂組成物を使用することができる。

15 また、上記において、コート剤層の形成法としては、例えば、溶剤型、水性型、あるいは、エマルジョン型等のコート剤を使用し、ロールコート法、グラビアロールコート法、キスコート法等のコート法を用いてコートすることができる。

本発明にかかる太陽電池モジュールは、充填剤シートを構成する材料が、太陽電池モジュールの製造条件等に影響を受けることなく、安定的に、低コストで製造することができ、これにより、強度等に優れ、かつ、耐候性、耐熱性、耐水性、耐光性、耐風圧性、耐降雹性等の諸特性に優れ、極めて耐久性に富む太陽電池モジュールを製造することができるものである。

而して、本発明にかかる太陽電池モジュールは、種々の用途に適し、例えば、 結晶シリコン太陽電池素子およびアモルファス太陽電池素子と共に、広く一般に 地上用として用いられる住宅の屋根据え置き型の太陽電池や、住宅の屋根埋め込 み型の屋根材タイプの太陽電池に用いられるものである。

また、アモルファス太陽電池素子に関しては、民生用として腕時計や電卓等に も使用することができ、極めて有用なものである。

なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は、

例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な 構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の 技術的範囲に包含される。

### 5 実施例

以下に実施例を示して本発明をさらに具体的に説明する。

### 実施例1

## (1) 充填材シート(A) の製造

直鎖状低密度ポリエチレン100重量部に、ビニルトリメトキシシラン3重量 部、および、遊離ラジカル発生剤(tーブチルーパーオキシイソブチレート)0. 1重量部を混合し、押出温度200℃でグラフト重合させてシラン変性したシラン変性率2%のシラン変性直鎖状低密度ポリエチレン85重量部に対し、ヒンダードアミン系光安定剤2.5重量部、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤7.5重量部、リン系熱安定剤5重量部を混合して溶融・加工し、マスターバッチとした。上記のシラン変性直鎖状低密度ポリエチレン100重量部に対し、上記のマスターバッチ3重量部を加え、25mmφ押出機、300mm幅のTダイスを有するフィルム成形機を使用し、樹脂温度230℃、引き取り速度3m/分で厚さ400μmのフィルムを成膜化した。

上記のフィルム成膜化は、支障なく実施することができた。また、上記で得ら 20 れたフィルムは、外観および全光線透過率が良好であった。また、表面保護シート、裏面保護シートおよび太陽電池素子(セル)との剥離強度に関しては、温度 85℃湿度85%の高温多湿状態にて1000時間放置した後でも、容易に剥離 することなく良好な状態であった。また、サンシャインウェザオ試験(サンシャ インカーボンアークランプ照度255W/m²、温度60℃、湿度60%)50 25 0時間放置した後でも、容易に剥離することなく良好な状態であった。

### (2) 太陽電池モジュールの製造

上記で製造したフィルムを充填材シートとして使用し、厚さ $3 \, \text{mm}$ のガラス板、厚さ $4 \, 0 \, 0 \, \mu \, \text{m}$ の上記で製造したフィルム、アモルファスシリコンからなる太陽電池素子を並列に配置した厚さ $3 \, 8 \, \mu \, \text{m}$ の $2 \, \text{軸延伸ポリエチレンテレフタレート}$ 

フィルム、厚さ400 $\mu$  mの上記で製造したフィルム、および、裏面保護シートとして、厚さ38 $\mu$  mのポリフッ化ビニル系樹脂シート(PVF)と厚さ30 $\mu$  mのアルミニウム箔と厚さ38 $\mu$  mのポリフッ化ビニル系樹脂シート(PVF)とからなる積層シートとをアクリル系樹脂の接着剤層を介して積層し、その太陽電池素子面を上に向けて、太陽電池モジュール製造用の真空ラミネーターにて150 $\mathbb C$ 15分間仮圧着後、オーブンにて150 $\mathbb C$ 15分間加熱して、本発明にかかる太陽電池モジュールを製造した。

上記の太陽電池モジュールを、温度85 $^{\circ}$ 20度85%の高温多湿状態にて1000時間放置した後でも外観に変化は観られず、起電力の低下は5%以下であった。また、サンシャインウェザオ試験(サンシャインカーボンアークランプ照度255 $^{\circ}$ 5 $^{\circ}$ 7 $^{\circ}$ 7、温度60 $^{\circ}$ 7、温度60 $^{\circ}$ 0、湿度60 $^{\circ}$ 0)500時間放置した後でも、外観に変化は観られず、起電力の低下は5%以内であった。

## 実施例2

5

ビニルトリメトキシシラン 0.15 重量部とシラン変性率 0.1% とした他は、 15 上記の実施例 1 と全く同様にして、本発明にかかる充填材シートと、それを使用 した太陽電池モジュールを製造した。

フィルムの製造具合、外観、全光線透過率、温度85℃湿度85%の高温多湿 状態にて1000時間放置した後での剥離強度は、実施例1と同様であった。

また、上記のフィルムを用いて製作した太陽電池モジュールの温度 85  $\mathbb{C}$  湿度 85%の高温多湿状態にて 100 の時間放置した後での外観、起電力の低下は実施例 1 と同様であった。また、サンシャインウェザオ試験(サンシャインカーボンアークランプ照度 255  $\mathbb{W}/m^2$ 、温度 60  $\mathbb{C}$ 、湿度 60  $\mathbb{C}$ ) 50 の時間放置した後でも、外観に変化は観られず、起電力の低下は 5 %以内であった。

#### 実施例3

25 ビニルトリメトキシシランを6重量部とした他は、上記の実施例1と全く同様にして作製したシラン変性率4%のシラン変性直鎖状低密度ポリエチレン70重量部に対し、ヒンダードアミン系光安定剤10重量部、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤10重量部、リン系熱安定剤10重量部を混合して溶融・加工し、マスターバッチとした。

上記のシラン変性直鎖状低密度ポリエチレン 100 重量部に対し、上記のマスターバッチ 26 重量部を加えた他は、上記の実施例 1 と同様にして、厚さ 400  $\mu$  mのフィルムを成膜化した。

フィルムの製造具合、外観、全光線透過率、温度85℃湿度85%の高温多湿 5 状態にて1000時間放置した後での剥離強度は、実施例1と同様であった。

また、上記のフィルムを用いて製作した太陽電池モジュールの温度 8 5  $\mathbb{C}$  湿度 8 5  $\mathbb{C}$  の高温多湿状態に  $\mathbb{C}$  1 0 0 0 時間放置した後での外観、起電力の低下は実施例 1 と同様であった。また、サンシャインウェザオ試験(サンシャインカーボンアークランプ照度 2 5 5  $\mathbb{C}$   $\mathbb{C}$  、温度 6 0  $\mathbb{C}$  、湿度 6 0  $\mathbb{C}$  ) 5 0 0 時間放置した後でも、外観に変化は観られず、起電力の低下は 5  $\mathbb{C}$  以内であった。

## 実施例4

10

15

20

25

上記の実施例1と同様にして作製したシラン変性率2%のシラン変性直鎖状低密度ポリエチレン85重量部に対し、ヒンダードアミン系光安定剤3重量部、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤6重量部、リン系熱安定剤6重量部を混合して溶融・加工し、マスターバッチとした。

上記のシラン変性直鎖状低密度ポリエチレン 100 重量部に対し、上記のマスターバッチ 1 重量部を加えた他は、上記の実施例 1 と同様にして、厚さ 400  $\mu$  mのフィルムを成膜化した。

フィルムの製造具合、外観、全光線透過率、温度85℃湿度85%の高温多湿 状態にて1000時間放置した後での剥離強度は、実施例1と同様であった。

また、上記のフィルムを用いて製作した太陽電池モジュールの温度 85  $^{\circ}$  85%の高温多湿状態にて1000時間放置した後での外観、起電力の低下は実施例1と同様であった。また、サンシャインウェザオ試験(サンシャインカーボンアークランプ照度 255  $^{\circ}$   $^{\circ}$  、温度 60  $^{\circ}$  、温度 60  $^{\circ}$  ) 500時間放置した後でも、外観に変化は観られず、起電力の低下は5%以内であった。

## 実施例5

直鎖状低密度ポリエチレン100重量部にビニルメトキシシラン3重量部、および、遊離ラジカル発生剤(tーブチルーパーオキシイソブチレート)0.1重量部を混合し、押出温度200℃でグラフト重合させてシラン変性したシラン変

WO 2004/055908 PCT/JP2003/016089

性率2%のシラン変性直鎖状低密度ポリエチレンを作製した。

次に、直鎖状低密度ポリエチレン89重量部に対し、ヒンダードアミン系光安 定化剤2.5重量部、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤3.5重量部、リン系熱安 定化剤5重量部を混合して溶融・加工し、マスターバッチとした。

5 上記のシラン変性直鎖状低密度ポリエチレン 100 重量部に対し、上記のマスターバッチ 5 重量部を加え、実施例 1 と同様に T ダイ押出しにより 400  $\mu$  m厚のフィルムを成膜化した。

上記のフィルム成膜化は支障無く実施することができた。また、上記で得られたフィルムは外観および全光線透過率が良好であった。表面保護シート、裏面保護シートおよびセルとの剥離強度安定性に関しては、温度 85  $\mathbb{C}$  湿度 85  $\mathbb{C}$  の高温多湿状態にて 100 0 時間放置した後でも、容易に剥離することなく良好な状態であった。また、サンシャインウェザオ試験(サンシャインカーボンアークランプ照度 255  $\mathbb{W}/\mathbb{m}^2$ 、温度 60  $\mathbb{C}$ 、湿度 60  $\mathbb{C}$ 0 の時間放置した後でも、容易に剥離することなく良好な状態であった。

15 上記で製造したフィルムを充填材シートとして使用し、実施例1と同様にして本発明にかかる太陽電池モジュールを製造した。上記の太陽電池モジュールを温度85%湿度85%の高温多湿状態にて1000時間放置した後でも外観に変化は観られず、起電力の低下は5%以内であった。また、サンシャインウェザオ試験(サンシャインカーボンアークランプ照度255W/m²、温度60℃、湿度60%)500時間放置した後でも、外観に変化は観られず、起電力の低下は5%以内であった。

#### 実施例 6

10

25

実施例 5 で作製したシラン変性直鎖状低密度ポリエチレン 2 0 重量部に対し、 直鎖状低密度ポリエチレンを 8 0 重量部、実施例 5 で作製したマスターバッチ 5 重量部を加えた。上記のシラン変性直鎖状低密度ポリエチレンと直鎖状低密度ポ リエチレンとマスターバッチの混合物を実施例 1 と同様に T ダイ押出しにより 4 0 0  $\mu$  m厚のフィルムを成膜化した。

上記のフィルム成膜化は支障無く実施することができた。また、上記で得られたフィルムは外観および全光線透過率が良好であった。表面保護シート、裏面保

護シートおよびセルとの剥離強度安定性に関しては、温度85 $^{\circ}$ 2湿度85%の高温多湿状態にて1000時間放置した後でも、容易に剥離することなく良好な状態であった。また、サンシャインウェザオ試験(サンシャインカーボンアークランプ照度255 $^{\circ}$ 5 $^{\circ}$ 7、温度60 $^{\circ}$ 7、湿度60%)500時間放置した後でも、容易に剥離することなく良好な状態であった。

上記で製造したフィルムを充填材シートとして使用し、実施例1と同様にして本発明にかかる太陽電池モジュールを製造した。上記の太陽電池モジュールを温度85%湿度85%の高温多湿状態にて1000時間放置した後でも外観に変化は観られず、起電力の低下は5%以内であった。また、サンシャインウェザオ試験(サンシャインカーボンアークランプ照度255 $W/m^2$ 、温度60 $\mathbb C$ 、湿度60%)500時間放置した後でも、外観に変化は観られず、起電力の低下は5%以内であった。

### 実施例7

5

10

15

20

直鎖低密度ポリエチレン100重量部にビニルメトキシシラン0.0001重量部、および、遊離ラジカル発生剤(tーブチルーパーオキシイソブチレート)0.1重量部を混合し、押出温度200℃でグラフト重合させてシラン変性したシラン変性率0.0001%のシラン変性直鎖状低密度ポリエチレンを作製した。次に、直鎖状低密度ポリエチレン89重量部に対し、ヒンダードアミン系光安定化剤2.5重量部、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤3.5重量部、リン系熱安定化剤5重量部を混合して溶融・加工し、マスターバッチとした。

上記のシラン変性直鎖状低密度ポリエチレン 100 重量部に対し、上記のマスターバッチ 5 重量部を加え、実施例 1 と同様に T ダイ押出しにより 400  $\mu$  m厚のフィルムを成膜化した。

上記で得られたフィルムの表面保護シート、裏面保護シートおよびセルとの剥 25 離強度は実施例1~6と比較すると劣るが、実用上十分な範囲内であった。

上記で製造したフィルムを充填材シートとして使用し、実施例1と同様にして本発明にかかる太陽電池モジュールを製造した。上記の太陽電池モジュールを温度85%湿度85%の高温多湿状態にて1000時間放置した後、表面保護シート、裏面保護シート、セルとの層間剥離が一部に観られ、起電力の低下は5%を

超えたが実用上十分な範囲内であった。

### 実施例8

5

直鎖低密度ポリエチレン100重量部に、ビニルメトキシシラン40重量部および遊離ラジカル発生剤(tーブチルーパーオキシイソブチレート)0.1重量部を混合し、押出温度200℃でグラフト重合させてシラン変性したシラン変性率3%のシラン変性直鎖状低密度ポリエチレンを作製した。

次に、直鎖状低密度ポリエチレン89重量部に対し、ヒンダードアミン系光安 定化剤2.5重量部、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤3.5重量部、リン系熱安 定化剤5重量部を混合して溶融・加工し、マスターバッチとした。

10 上記のシラン変性直鎖状低密度ポリエチレン 100 重量部に対し、上記のマスターバッチ 5 重量部を加え、実施例 1 と同様に T ダイ押出しにより  $400 \mu$  m厚のフィルムを成膜化した。

上記で得られたフィルムの表面保護シート、裏面保護シートおよびセルとの剥離強度は実施例1~6と比較すると劣るが、実用上十分な範囲内であった。

15 上記で製造したフィルムを充填材シートとして使用し、実施例1と同様にして本発明にかかる太陽電池モジュールを製造した。上記の太陽電池モジュールを温度85%湿度85%の高温多湿状態にて1000時間放置した後、表面保護シート、裏面保護シート、セルとの層間剥離が一部に観られ、起電力の低下は5%を超えたが実用上十分な範囲内であった。

#### 20 実施例 9

直鎖低密度ポリエチレン100重量部に、ビニルメトキシシラン3重量部および遊離ラジカル発生剤(tーブチルーパーオキシイソブチレート)0.1重量部を混合し、押出温度200℃でグラフト重合させてシラン変性したシラン変性率2%のシラン変性直鎖状低密度ポリエチレンを作製した。

25 次に、直鎖状低密度ポリエチレン92.5重量部に対し、ヒンダードアミン系 光安定化剤2.5重量部、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤0.001重量部、リ ン系熱安定化剤5重量部を混合して溶融・加工し、マスターバッチとした。

上記のシラン変性直鎖状低密度ポリエチレン100重量部に対し、上記のマスターバッチ5重量部を加え、実施例1と同様にTダイ押出しにより400μm厚

のフィルムを成膜化した。

上記のフィルム成膜化は支障無く実施することができた。また、上記で得られたフィルムは外観及び全光線透過率が良好であった。表面保護シート、裏面保護シートおよびセルとの剥離強度安定性に関しては、サンシャインウェザオ試験(サンシャインカーボンアークランプ照度  $255W/m^2$ 、温度 60%、湿度 60%) 500時間放置した後、維持することができず一部剥離し、実施例  $1\sim6$  に比べて剥離強度安定性は劣るが、実用上十分な範囲内であった。

上記で製造したフィルムを充填材シートとして使用し、実施例1と同様にして本発明にかかる太陽電池モジュールを製造した。上記の太陽電池モジュールを、サンシャインウェザオ試験(サンシャインカーボンアークランプ照度255W/ $m^2$ 、温度60 $^\circ$ 、湿度60%)500時間放置した後、起電力の低下は5%を超えたが実用上十分な範囲内であった。

## 実施例10

10

15

20

直鎖低密度ポリエチレン100重量部にビニルメトキシシラン3重量部および 遊離ラジカル発生剤(tーブチルーパーオキシイソブチレート)0.1重量部を 混合し、押出温度200℃でグラフト重合させてシラン変性したシラン変性率 2%のシラン変性直鎖状低密度ポリエチレンを作製した。

次に、直鎖状低密度ポリエチレン91.5重量部に対し、ヒンダードアミン系 光安定化剤0.001重量部、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤2.5重量部、リン系熱安定化剤5重量部を混合して溶融・加工し、マスターバッチとした。

上記のシラン変性直鎖状低密度ポリエチレン 100 重量部に対し、上記のマスターバッチ 5 重量部を加え、実施例 1 と同様に T ダイ押出しにより  $400 \mu$  m厚のフィルムを成膜化した。

上記のフィルム成膜化は支障無く実施することができた。また、上記で得られ たフィルムは外観および全光線透過率が良好であった。表面保護シート、裏面保護シートおよびセルとの剥離強度安定性に関しては、サンシャインウェザオ試験 (サンシャインカーボンアークランプ照度255W/m²、温度60℃、湿度60%)500時間放置した後、維持することができず一部剥離し、実施例1~6に比べて剥離強度安定性は劣るが、実用上十分な範囲内であった。

上記で製造したフィルムを充填材シートとして使用し、実施例1と同様にして本発明にかかる太陽電池モジュールを製造した。上記の太陽電池モジュールを、サンシャインウェザオ試験(サンシャインカーボンアークランプ照度255W/m²、温度60 $^{\circ}$ 、温度60 $^{\circ}$ 

#### 実施例11

5

10

15

直鎖低密度ポリエチレン100重量部にビニルメトキシシラン3重量部および 遊離ラジカル発生剤(tーブチルーパーオキシイソブチレート)0.1重量部を 混合し、押出温度200℃でグラフト重合させてシラン変性したシラン変性率 2%のシラン変性直鎖状低密度ポリエチレンを作製した。

次に、直鎖状低密度ポリエチレン89重量部に対し、ヒンダードアミン系光安 定化剤3.5重量部、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤2.5重量部、リン系熱安 定化剤0.001重量部を混合して溶融・加工し、マスターバッチとした。

上記のシラン変性直鎖状低密度ポリエチレン100重量部に対し、上記のマスターバッチ5重量部を加え、実施例1と同様にTダイ押出しにより $400\mu$  m厚のフィルムを成膜化した結果、押出し時に樹脂が酸化劣化・熱架橋し、上記で得られたフィルムの外観の一部に不均一なゲル化が観られたが、実用上十分な範囲内であった。

#### 実施例12

20 直鎖低密度ポリエチレン100重量部にビニルメトキシシラン3重量部および 遊離ラジカル発生剤(tーブチルーパーオキシイソブチレート)0.1重量部を 混合し、押出温度200℃でグラフト重合させてシラン変性したシラン変性率 2%のシラン変性直鎖状低密度ポリエチレンを作製した。

次に、直鎖状低密度ポリエチレン32.5重量部に対し、ヒンダードアミン系 25 光安定化剤2.5重量部、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤60重量部、リン系熱 安定化剤5重量部を混合して溶融・加工し、マスターバッチとした。

上記のシラン変性直鎖状低密度ポリエチレン 100 重量部に対し、上記のマスターバッチ 10 重量部を加え、実施例 1 と同様に T ダイ押出しにより 400  $\mu$  m厚のフィルムを成膜化した。

上記のフィルム成膜化は支障無く実施することができた。また、上記で得られたフィルムは外観及び全光線透過率が良好であった。表面保護シート、裏面保護シートおよびセルとの剥離強度安定性に関しては、温度8500高温多湿状態にて1000時間放置した後、維持することができず一部剥離し、実施例 $1\sim6$ に比べて剥離強度安定性は劣るが、実用上十分な範囲内であった。

上記で製造したフィルムを充填材シートとして使用し、実施例1と同様にして本発明にかかる太陽電池モジュールを製造した。上記の太陽電池モジュールを温度85%湿度85%の高温多湿状態にて1000時間放置した後、起電力の低下は5%を超えたが実用上十分な範囲内であった。

## 10 実施例13

20

25

直鎖低密度ポリエチレン100重量部にビニルメトキシシラン3重量部および 遊離ラジカル発生剤(tーブチルーパーオキシイソブチレート)0.1重量部を 混合し、押出温度200℃でグラフト重合させてシラン変性したシラン変性率 2%のシラン変性直鎖状低密度ポリエチレンを作製した。

15 次に、直鎖状低密度ポリエチレン32.5重量部に対し、ヒンダードアミン系 光安定化剤60重量部、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤2.5重量部、リン系熱 安定化剤5重量部を混合して溶融・加工し、マスターバッチとした。

上記のシラン変性直鎖状低密度ポリエチレン 100 重量部に対し、上記のマスターバッチ 10 重量部を加え、実施例 1 と同様にT ダイ押出しにより 400  $\mu$  m厚のフィルムを成膜化した。

上記のフィルム成膜化は支障無く実施することができた。また、上記で得られたフィルムは外観および全光線透過率が良好であった。表面保護シート、裏面保護シートおよびセルとの剥離強度安定性に関しては、温度85℃湿度85%の高温多湿状態にて1000時間放置した後、維持することができず一部剥離し、実施例1~6に比べて剥離強度安定性は劣るが、実用上十分な範囲内であった。

上記で製造したフィルムを充填材シートとして使用し、実施例1と同様にして本発明にかかる太陽電池モジュールを製造した。上記の太陽電池モジュールを温度85%湿度85%の高温多湿状態にて1000時間放置した後、起電力の低下は5%を超えたが実用上十分な範囲内であった。

#### 実施例14

5

15

20

25

直鎖低密度ポリエチレン100重量部にビニルメトキシシラン3重量部および 遊離ラジカル発生剤(tーブチルーパーオキシイソブチレート)0.1重量部を 混合し、押出温度200℃でグラフト重合させてシラン変性したシラン変性率 2%のシラン変性直鎖状低密度ポリエチレンを作製した。

次に、直鎖状低密度ポリエチレン32.5重量部に対し、ヒンダードアミン系 光安定化剤3.5重量部、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤2.5重量部、リン系 熱安定化剤60重量部を混合して溶融・加工し、マスターバッチとした。

上記のシラン変性直鎖状低密度ポリエチレン 100 重量部に対し、上記のマス 9- ボッチ 10 重量部を加え、実施例 1 と同様に 10 で 1

上記のフィルム成膜化は支障無く実施することができた。また、上記で得られたフィルムは外観および全光線透過率が良好であった。表面保護シート、裏面保護シートおよびセルとの剥離強度安定性に関しては、温度85℃湿度85%の高温多湿状態にて1000時間放置した後、維持することができず一部剥離し、実施例1~6に比べて剥離強度安定性は劣るが、実用上十分な範囲内であった。

上記で製造したフィルムを充填材シートとして使用し、実施例1と同様にして本発明にかかる太陽電池モジュールを製造した。上記の太陽電池モジュールを温度85%湿度85%の高温多湿状態にて1000時間放置した後、起電力の低下は5%を超えたが実用上十分な範囲内であった。

#### 実施例15

実施例 5 で作製したシラン変性直鎖状低密度 2 0 重量部に対し、直鎖状低密度 ポリエチレンを 9 9 . 9 9 重量部、実施例 5 で作製したマスターバッチ 5 重量部 を加えた。上記のシラン変性直鎖状低密度ポリエチレンと直鎖状低密度ポリエチレンとマスターバッチの混合物を実施例 1 と同様にTダイ押出しにより 4 0 0  $\mu$  m厚のフィルムを成膜化した。

上記のフィルム成膜化は支障無く実施することができた。また、上記で得られたフィルムは外観および全光線透過率が良好であった。上記で得られたフィルムの表面保護シート、裏面保護シートおよびセルとの剥離強度は低く、一部剥離し、

実施例1~6に比べて剥離強度は劣るが、実用上十分な範囲内であった。

上記で製造したフィルムを充填材シートとして使用し、実施例1と同様にして本発明にかかる太陽電池モジュールを製造した。上記の太陽電池モジュールを温度85%湿度85%の高温多湿状態にて1000時間放置した後、表面保護シート、裏面保護シートおよびセルとの層間剥離が観られ、起電力の低下は5%を超えたが実用上十分な範囲内であった。

#### 実施例16

## (1) 充填材シート(B) の製造

エチレンに1-ブテンを8重量%の比率で共重合させて合成した直鎖状低密度 10 ポリエチレン100重量部と、無水マレイン酸2重量部と、遊離ラジカル発生剤 (t-ブチルーパーオキシベンゾエート)3重量部を混合し、押出温度200℃ でグラフト重合させて無水マレイン酸変性した無水マレイン酸変性率0.08% の直鎖状低密度ポリエチレン85重量部に対し、ヒンダードアミン系光安定剤2. 5重量部、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤7.5重量部、リン系熱安定剤5重量 15 部を混合して溶融・加工し、マスターバッチとした。

なお、上記の無水マレイン酸変性直鎖状低密度ポリエチレンのゲルパーミエーションクロマトグラフィ法 (GPC法) により求めた重量平均分子量は、33,700であった。また、重量平均分子量 (Mw) と数平均分子量 (Mn) の比 (Mw/Mn) は、1.01であった。

20 上記の無水マレイン酸変性直鎖状低密度ポリエチレン100重量部に対し、上記のマスターバッチ5重量部を加え、25mmφ押出機、300mm幅のTダイスを有する成形機を使用し、樹脂温度230℃、引き取り速度3m/分で厚さ400μmのフィルムを成膜化した。

上記の成膜化は支障なく実施することができた。また、上記で得られたフィル・25 ムは、外観及び全光線透過率が良好であった。

剥離強度に関しては、温度85℃湿度85%の高温多湿状態にて1000時間 放置した後でも、容易に剥離することなく良好な状態であった。

## (2) 太陽電池モジュールの製造

上記で製造したフィルムを充填材シートとして使用し、表面保護シートとして、

厚さ $50\mu$ mの大気圧プラズマ処理を施したETFE、厚さ $400\mu$ mの上記で製造したフィルム、アモルファスシリコンからなる太陽電池素子を並列に配置した厚さ $50\mu$ mのポリイミドフィルム、厚さ $400\mu$ mの上記で製造したフィルム、および、裏面保護シートとして、鉄鋼の上に亜鉛とアルミニウムの合金を被覆したガルバリウム鋼鈑に、ポリエステル系塗膜を塗装した厚さ $500\mu$ mのカラー鋼鈑を積層し、その太陽電池素子面を上に向けて、太陽電池モジュール製造用のラミネーターにて150C15分間仮圧着後、オーブンにて150C15分間加熱して、本発明にかかる太陽電池モジュールを製造した。

上記の太陽電池モジュールを、温度85℃湿度85%の高温多湿状態にて10 10 00時間放置した後でも外観に変化は観られず、起電力の低下は5%以内であった。

## 実施例17

5

15

25

エチレンに1-ブテンを8重量%の比率で共重合させて合成した直鎖低密度ポリエチレン100重量部と、無水マレイン酸2重量部と、遊離ラジカル発生剤(tーブチルーパーオキシベンゾエート)3重量部を混合し、押出温度200℃でグラフト重合させて無水マレイン酸変性した無水マレイン酸変性率0.08%の無水マレイン酸変性直鎖低密度ポリエチレンを作製した。

次に、直鎖状低密度ポリエチレン95重量部に対し、リン系熱安定剤5重量部 を混合して溶融・加工し、マスターバッチとした。

20 上記の無水マレイン酸変性直鎖状低密度ポリエチレン100重量部に対し、上記のマスターバッチ5重量部を加え、実施例1と同様にTダイ押出しにより400  $\mu$  m厚のフィルムを成膜化した。

上記のフィルム成膜化は支障無く実施することができた。また、上記で得られたフィルムは外観および全光線透過率が良好であった。表面保護シート、裏面保護シートおよびセルとの剥離強度安定性に関しては、温度85℃湿度85%の高温多湿状態にて1000時間放置した後でも、容易に剥離することなく良好な状態であった。

上記で製造したフィルムを充填材シートとして使用し、実施例1と同様にして本発明にかかる太陽電池モジュールを製造した。上記の太陽電池モジュールを温

度85%湿度85%の高温多湿状態にて1000時間放置した後でも外観に変化 は観られず、起電力の低下は5%以内であった。

#### 実施例18

5

10

実施例17で作製した無水マレイン酸変性直鎖状低密度ポリエチレン20重量部に対し、直鎖状低密度ポリエチレンを80重量部、実施例17で作製したマスターバッチ5重量部を加えた。上記の無水マレイン酸変性直鎖状低密度ポリエチレンと直鎖状低密度ポリエチレンとマスターバッチの混合物を実施例1と同様にTダイ押出しにより400μm厚のフィルムを成膜化した。

上記のフィルム成膜化は支障無く実施することができた。また、上記で得られたフィルムは外観および全光線透過率が良好であった。表面保護シート、裏面保護シートおよびセルとの剥離強度安定性に関しては、温度85℃湿度85%の高温多湿状態にて1000時間放置した後でも、容易に剥離することなく良好な状態であった。

上記で製造したフィルムを充填材シートとして使用し、実施例1と同様にして 15 本発明にかかる太陽電池モジュールを製造した。上記の太陽電池モジュールを温度85%湿度85%の高温多湿状態にて1000時間放置した後でも外観に変化 は観られず、起電力の低下は5%以内であった。

#### 実施例19

エチレンに1-ブテンを8重量%の比率で共重合させて合成した直鎖低密度ポ20 リエチレン100重量部と、無水マレイン酸0.001重量部と、遊離ラジカル発生剤(t-ブチルーパーオキシベンゾエート)3重量部を混合し、押出温度200℃でグラフト重合させて無水マレイン酸変性した無水マレイン酸変性率0.0001%の無水マレイン酸直鎖低密度ポリエチレンを作製した。

次に、直鎖状低密度ポリエチレン95重量部に対し、リン系熱安定剤5重量部 25 を混合して溶融・加工し、マスターバッチとした。

上記の無水マレイン酸変性直鎖状低密度ポリエチレン100重量部に対し、上記のマスターバッチ5重量部を加え、実施例1と同様にTダイ押出しにより400  $\mu$  m厚のフィルムを成膜化した。上記のフィルム成膜化は支障無く実施することができた。

上記で得られたフィルムの表面保護シート、裏面保護シートおよびセルとの剥離強度は低く、一部剥離し、実施例16~18に比べて剥離強度は劣るが、実用上十分な範囲内であった。

上記で製造したフィルムを充填材シートとして使用し、実施例1と同様にして本発明にかかる太陽電池モジュールを製造した。上記の太陽電池モジュールを温度85%湿度85%の高温多湿状態にて1000時間放置した後、表面保護シート、裏面保護シート、セルとの層間剥離が一部に観られ、起電力の低下は5%を超えたが実用上十分な範囲内であった。

#### 実施例20

5

- 10 エチレンに1-ブテンを8重量%の比率で共重合させて合成した直鎖低密度ポリエチレン100重量部と、無水マレイン酸40重量部と、遊離ラジカル発生剤(t-ブチルパーオキシベンゾエート)3重量部を混合し、押出温度200℃でグラフト重合させて無水マレイン酸変性した無水マレイン酸変性率0.1%の無水マレイン酸直鎖低密度ポリエチレンを作製した。
- 15 次に、直鎖状低密度ポリエチレン95重量部に対し、リン系熱安定剤5重量部 を混合して溶融・加工し、マスターバッチとした。

上記の無水マレイン酸変性直鎖状低密度ポリエチレン100重量部に対し、上記のマスターバッチ5重量部を加え、実施例1と同様にTダイ押出しにより400 $\mu$ m厚のフィルムを成膜化した。

20 上記で得られたフィルムの表面保護シート、裏面保護シートおよびセルとの剥離強度は低く、一部剥離し、実施例16~18に比べて剥離強度は劣るが、実用上十分な範囲内であった。

上記で製造したフィルムを充填材シートとして使用し、実施例1と同様にして本発明にかかる太陽電池モジュールを製造した。上記の太陽電池モジュールを温度85%湿度85%の高温多湿状態にて1000時間放置した後、表面保護シート、裏面保護シート、セルとの層間剥離が観られ、起電力の低下は5%を超えたが実用上十分な範囲内であった。

## 実施例21

25

実施例17で作製した無水マレイン酸変性直鎖状低密度ポリエチレン20重量

10

部に対し、直鎖状低密度ポリエチレンを 99.99 重量部、実施例 17 で作製したマスターバッチ 5 重量部を加えた。上記の無水マレイン酸変性直鎖状低密度ポリエチレンと直鎖状低密度ポリエチレンとマスターバッチの混合物を実施例 1 と同様に 1 で 1 が 1 で

上記で得られたフィルムの表面保護シート、裏面保護シートおよびセルとの剥離強度は低く、一部剥離し、実施例16~18に比べて剥離強度は劣るが、実用上十分な範囲内であった。

上記で製造したフィルムを充填材シートとして使用し、実施例1と同様にして本発明にかかる太陽電池モジュールを製造した。上記の太陽電池モジュールを温度85%湿度85%の高温多湿状態にて1000時間放置した後、表面保護シート、裏面保護シート、セルとの層間剥離が観られ、起電力の低下は5%を超えたが実用上十分な範囲内であった。

#### 比較例1

15 基材として、厚さ3 mmのガラス板を太陽電池モジュール用表面保護シートとして使用し、その一方の面に、厚さ $400\mu$ mのエチレンー酢酸ビニル共重合体シート、アモルファスシリコンからなる太陽電池素子を並列に配置した厚さ $38\mu$ mの2軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム、厚さ $400\mu$ mのエチレン一酢酸ビニル共重合体シート、および、裏面保護シートとして、厚さ $50\mu$ m 02 軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムを、その太陽電池素子面を上に向けて、アクリル系樹脂の接着剤層を介して積層して、上記の実施例1と同様にして太陽電池モジュールを製造した。

#### 比較例2

基材として、厚さ3mmのガラス板を太陽電池モジュール用表面保護シートと して使用し、その一方の面に、厚さ400 $\mu$ mの低密度ポリエチレンシート、アモルファスシリコンからなる太陽電池素子を並列に配置した厚さ38 $\mu$ mの2軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム、厚さ400 $\mu$ mの低密度ポリエチレンシート、および、裏面保護シートとして、厚さ38 $\mu$ mのポリフッ化ビニル系樹脂シート (PVF) と厚さ30 $\mu$ mのアルミニウム箔と厚さ38 $\mu$ mのポリフ

ッ化ビニル系樹脂シート (PVF) とからなる積層シートをアクリル系樹脂の接着剤層を介して積層し、その太陽電池素子面を上に向けて、上記の実施例1と同様にして太陽電池モジュールを製造した。

#### 実験例

上記の実施例1~21で製造した本発明にかかる充填材シートを使用して製造した太陽電池モジュールと、比較例1~2にかかる充填剤層を使用して製造した太陽電池モジュールについて、温度85℃湿度90%の高温多湿状態にて1000時間放置した後、全光線透過率を測定し、また、太陽電池モジュール評価試験を行った。

## 10 (1)全光線透過率の測定

実施例1~21において、本発明の太陽電池モジュールの製造に使用した充填 材シートと、比較例1~2において太陽電池モジュールの製造に使用した充填剤 層について、カラーコンピュータにより全光線透過率 (%) を測定した。

- (2) 太陽電池モジュール評価試験
- 15 JIS規格C8917-1989に基づいて、実施例1~21にかかる充填材 シートを使用して製造した太陽電池モジュールと、比較例1~2にかかる充填剤 層を使用して製造した太陽電池モジュールについて、太陽電池モジュールの環境 試験を行い、試験前後の光起電力の出力を測定して、比較評価した。
  - (3) 充填剤層の剥離強度の測定
- 20 最背面の裏面保護シートと、その内側に位置する充填材シート(充填剤層)と に幅15mmに切れ目を入れた。

次に、15 mm幅に切れ目を入れた太陽電池素子を並列に配置して厚さ 38  $\mu$  mのポリイミドフィルムと、充填材シート(充填材層)との界面にて、剥離速度 50 mm/分として 90 度剥離を行い、剥離強度の測定を行った。

25 (4)充填材層の裏面保護シートとの剥離強度安定性の測定

実施例 $1\sim2$ 1にかかる充填材シート(充填材層)を使用して製造した太陽電池モジュールと、比較例 $1\sim2$ にかかる充填剤層を使用して製造した太陽電池モジュールについて、温度85 $^{\circ}$ 湿度90%の高温多湿状態にて1000時間放置した後、最背面の裏面保護シートに幅15mmに切れ目を入れた。15mm幅に

10

15

20

切れ目を入れた裏面保護シートと充填材シート(充填材層)との界面にて、高温 多湿試験前後の剥離強度を測定して比較評価した。

(5) 充填材層の表面保護シートとの剥離強度安定性の測定

実施例1~21にかかる充填材シート(充填材層)を使用して製造した太陽電池モジュールと、比較例1~2にかかる充填剤層を使用して製造した太陽電池モジュールについて、温度85℃湿度90%の高温多湿状態にて1000時間放置した後、最表面の表面保護シート、または最背面の裏面保護シートとその内側に位置する充填材シート(充填材層)と太陽電池素子を並列に配置したフィルムと更にその内側に位置する充填材シート(充填材層)に幅15mmに切れ目を入れた。15mm幅に切れ目を入れた表面保護シートと充填材シート(充填材層)との界面にて、高温多湿試験前後の剥離強度を測定して比較評価した。

(6) 充填材層の太陽電池素子(セル) との剥離強度安定性の測定

実施例1~21にかかる充填材シート(充填材層)を使用して製造した太陽電池モジュールと、比較例1~2にかかる充填剤層を使用して製造した太陽電池モジュールについて、温度85℃湿度90%の高温多湿状態にて1000時間放置した後、最表面の表面保護シート、または最背面の裏面保護シートとその内側に位置する充填材シート(充填材層)と太陽電池素子を並列に配置したフィルムと更にその内側に位置する充填材シート(充填材層)に幅15mmに切れ目を入れた。15mm幅に切れ目を入れた太陽電池素子と充填材シート(充填材層)との界面にて、高温多湿試験前後の剥離強度を測定して比較評価した。

上記の測定結果を表1に示す。

	T	_			3		_	_	_				_		_								_	
용	セルとの接着安定性(%)	90	06	1		S.	26	5 1		90	38	06	30	38	8 8	3 1	98	88	88	3 1			1	1
サンシャインウェザオ 500h	表面保護シートとの接着の登録を	* * * * * * * * * * * * * * * * * * *		1	ı	95	76	5 ,	1	30	88	8	30	38	38	3 1	65	26	26	3, 1			]	,
<b>一</b>	裏面保護シ   3   1   1   1   1   1   1   1   1   1	×	3 1		ı	95	96			30	88	06	9	38	88	3 -	85	85	85		,	1	ı	
	セルとの接 着安定性(%)	96		1	,	95	94	1	1	96	95	06	8	38	38	1	96	96	96	1		1	252	0.1
高温高温 1000h	表画保護シートとの接着 中でを(%)	96	94	97	97	95	94	1	,	96	95	06	30	88	38	:	92	92	92	1		,	98	0.1
	要画保護シートとの接着 中ドとの接着 中記在(%)	96	92	86	96	95	94	1	1	96	95	90	30	38	88	1	85	85	85	,	1	,	30	0.2
111111	充填材層の剥 離強度 (N/15mm 幅)	23	24	24	22	25	27	_	5	26	23	20	21	22	20	0.5	23	26	23		2	-	16	0.2
	出力低下率 (%)	6-	-2	-3	-2	2	7	-15	-16	-20	-23	-12	-25	-26	-28	-18	£3	-2	-4	-13	-15	-14	-P	-43
	全光線透過率(%)	91	92	91	91	92	94	93	91	92	93	82	92	91	93	94	95	93	91	94	93	92	89	92
		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	美施例6	実施例 7	実施例8	実施例9	<b>実施例 10</b>	米隔囱 11	<b>美脆例 12</b>	<b>米脆約 13</b>	<b>実施例 14</b>	実施例 15	実施例 16	<b>実施例 17</b>	<b>実施例 18</b>	実施例 19	実施例 20	実施例 21	比較例 1	比較例2

·K

表1に示す測定結果より明らかなように、実施例1~21にかかる充填材シートは、全光線透過率が高く、出力低下率も低く、実用上十分なものであった。また、実施例1~21にかかる充填材シートは剥離強度においても優れており、表面保護シートおよび裏面保護シートとの剥離強度安定性も優れたものであった。これに対し、比較例1~2にかかる充填材層は、全光線透過率は高いものの、それを用いた太陽電池モジュールは、出力低下率が高い等の問題点があった。また、比較例1~2にかかる充填材層は、剥離強度において劣り、各保護シートとの接着安定性も低かった。

#### 請求の範囲

- 1. 太陽電池素子の表面側と裏面側に積層する充填材シートとして、αーオレフィンとエチレン性不飽和シラン化合物との共重合体またはその変性ないし縮合体と、耐光剤、紫外線吸収剤、および熱安定剤からなる群から選択された1種ないし2種以上とを含む樹脂組成物による樹脂膜から充填材シートを構成することを特徴とする太陽電池モジュール用充填材シート。
- 2.  $\alpha$  オレフィンが、エチレン、プロピレン、1 ブテン、イソブチレン、1 ペンテン、2 メチル 1 ブテン、3 メチル 1 ブテン、1 へキセン、
- 10 1 ーヘプテン、1 ーオクテン、1ーノネン、および1ーデセンからなる群から選択された1種ないし2種以上からなることを特徴とする前記請求の範囲第1項に記載の太陽電池モジュール用充填材シート。
- 3. エチレン性不飽和シラン化合物が、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリ エトキシシラン、ビニルトリプロポキシシラン、ビニルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、ビニルトリペンチロキシシラン、ビニルトリフェノキシシラン、ビニルトリベンジルオキシシラン、ビニルトリメチレンジオキシシラン、ビニルトリエチレンジオキシシラン、ビニルプロピオニルオキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、およびビニルトリカルボキシシランからなる群から選択された1種ないし2種以上からなることを特徴とする前記請求の範囲
   20 第1項または第2項に記載の太陽電池モジュール用充填材シート。
  - 4. αーオレフィンとエチレン性不飽和シラン化合物との共重合体が、更に、酢酸ビニル、アクリル酸、メタクリル酸、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、およびビニルアルコールからなる群から選択された1種ないし2種以上を含む共重合体からなることを特徴とする前記請求の範囲第1項から第3項までのいずれか1項に記載の太陽電池モジュール用充填材シート。
  - 5. 太陽電池素子の表面側と裏面側に積層する充填材シートとして、無水マレイン酸変性ポリオレフィンを含む樹脂組成物による樹脂膜から充填剤シートを構成することを特徴とする太陽電池用充填材シート。
  - 6. 前記樹脂組成物が、更に、耐光剤、紫外線吸収剤、および熱安定剤からなる

群から選択された1種ないし2種以上を含むことを特徴とする前記請求の範囲第 5項に記載の太陽電池充填材シート。

- 7. 前記無水マレイン酸変性ポリオレフィンが、ポリオレフィンに無水マレイン酸がグラフト共重合されて変性されたものであり、無水マレイン酸変性ポリオレフィン中の無水マレイン酸の含有率が 0. 001 重量%~30 重量%の範囲内であることを特徴とする前記請求の範囲第5項または第6項に記載の太陽電池用充填材シート。
- 8. 前記無水マレイン酸変性ポリオレフィンは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ法により求めた重量平均分子量が1,000~1300,000の範囲 内であり、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比(Mw/Mn)が6以下のものであることを特徴とする前記請求の範囲第5項から第7項までのいずれか1項に記載の太陽電池用充填材シート。
  - 9. 耐光剤が、ヒンダードアミン系光安定剤からなることを特徴とする前記請求 の範囲第1項から第8項までのいずれか1項に記載の太陽電池モジュール用充填 材シート。
  - 10. 紫外線吸収剤が、ベンゾフェノン系、トリアゾール系、サリチル酸誘導体系、または、アクリロニトリル誘導体系の紫外線吸収剤からなることを特徴とする前記請求の範囲第1項から第9項までのいずれか1項に記載の太陽電池モジュール用充填材シート。
- 20 11. 熱安定剤が、リン系熱安定剤、フェノール系熱安定剤、または、ラクトン 系熱安定剤からなることを特徴とする前記請求の範囲第1項から第10項までの いずれか1項に記載の太陽電池モジュール用充填材シート。
  - 12. 耐光剤が、αーオレフィンとエチレン性不飽和シラン化合物との共重合体 またはその変性ないし縮合体、あるいは無水マレイン酸変性ポリオレフィンに対
- 25 し、0.01~5重量%の含有率で含むことを特徴とする前記請求の範囲第1項 から第11項までのいずれか1項に記載の太陽電池モジュール用充填材シート。
  - 13. 紫外線吸収剤が、αーオレフィンとエチレン性不飽和シラン化合物との共 重合体またはその変性ないし縮合体、あるいは無水マレイン酸変性ポリオレフィ ンに対し、0.05~5重量%の含有率で含むことを特徴とする前記請求の範囲

10

15

第1項から第12項までのいずれか1項に記載の太陽電池モジュール用充填材シート。

- 14. 熱安定剤が、αーオレフィンとエチレン性不飽和シラン化合物との共重合体またはその変性ないし縮合体、あるいは無水マレイン酸変性ポリオレフィンに対し、0.05~5重量%の含有率で含むことを特徴とする前記請求の範囲第1項から第13項までのいずれか1項に記載の太陽電池モジュール用充填材シート。15. 表面保護シート、充填材シート、太陽電池素子、充填材シートおよび裏面保護シートを順次に積層し、一体化してなる太陽電池モジュールであって、当該充填材シートが、前記請求の範囲第1項から第14項までのいずれか1項に記載の太陽電池モジュール用充填材シートであることを特徴とする太陽電池モジュール。
  - 16. 表面保護シートが、ガラス板、フッ素系樹脂シート、環状ポリオレフィン系樹脂シート、ポリカーボネート系樹脂シート、ポリ (メタ) アクリル系樹脂シート、ポリアミド系樹脂シート、または、ポリエステル系樹脂シートからなることを特徴とする前記請求の範囲第15項に記載の太陽電池モジュール。
  - 17. 太陽電池素子が、結晶シリコン太陽電池素子、または、アモルファスシリコン太陽電池素子からなることを特徴とする前記請求の範囲第15項または第16項に記載の太陽電池モジュール。
- 18. 裏面保護シートが、金属板ないし金属箔、フッ素系樹脂シート、環状ポリ オレフィン系樹脂シート、ポリカーボネート系樹脂シート、ポリ (メタ) アクリル系樹脂シート、ポリアミド系樹脂シート、または、ポリエステル系樹脂シートからなることを特徴とする前記請求の範囲第15項から第17項までのいずれか1項に記載の太陽電池モジュール。
- 19. 表面保護シートと、充填材シートとが、予め、積層し、一体化していることを特徴とする前記請求の範囲第15項から第18項までのいずれか1項に記載の太陽電池モジュール。
  - 20. 裏面保護シートと、充填材シートとが、予め、積層し、一体化していることを特徴とする前記請求の範囲第15項から第19項までのいずれか1項に記載の太陽電池モジュール。

WO 2004/055908 PCT/JP2003/016089

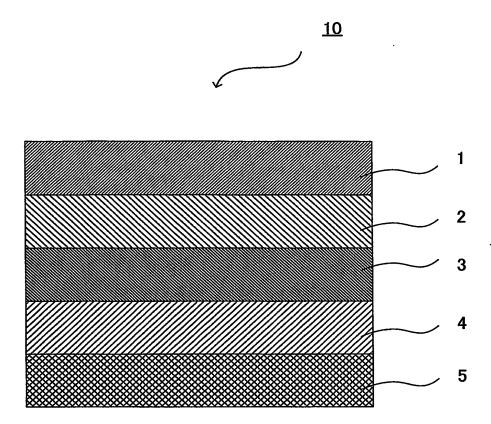
53

21. 前記充填材シートのゲル分率が10%以下であることを特徴とする前記請求の範囲第15項から第20項までのいずれかの請求項に記載の太陽電池モジュール。

WO 2004/055908 PCT/JP2003/016089

1/1

図1



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/16089

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl7 H01L31/04, C08L23/00									
According to	According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC								
	SEARCHED								
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl <sup>7</sup> H01L31/04, C08L23/00-23/36, C08K3/00-13/08									
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched									
Electronic d	ata base consulted during the international search (name	e of data base and, where practicable, sea	rch terms used)						
	,								
C. DOCU	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT								
Category*	Citation of document, with indication, where ap	propriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.						
X Y	JP 5-186610 A (Mitsubishi Pe Ltd.), 27 July, 1993 (27.07.93),	trochemical Co.,	1-4 9-21						
	Claims; Par. Nos. [0014] to [0021], [0036] & JP 6-104729 B1								
X Y	JP 2001-320073 A (Dainippon 16 November, 2001 (16.11.01), Claims; Par. Nos. [0011], [00 [0064] to [0066], [0069], [00 (Family: none)	5-8,9-20 21							
A	JP 6-177412 A (Bridgestone C 24 June, 1994 (24.06.94), Full description (Family: none)	orp.),	1-21						
	·								
X Furth	er documents are listed in the continuation of Box C.	See patent family annex.							
	categories of cited documents: ent defining the general state of the art which is not	"T" later document published after the interpriority date and not in conflict with the	ne application but cited to						
considered to be of particular relevance understand the principle or theory underlying the invention document of particular relevance; the claimed invention cannot									
date  "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other "Y" considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document of particular relevance.									
special reason (as specified)  considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such									
means  "P" document published prior to the international filing date but later "&" document member of the same patent family than the priority date claimed  "Combination being obvious to a person skilled in the art document member of the same patent family									
Date of the actual completion of the international search 25 February, 2004 (25.02.04)  Date of mailing of the international search report 09 March, 2004 (09.03.04)									
	nailing address of the ISA/ nese Patent Office	Authorized officer							
Facsimile N	0	Telephone No.							

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/16089

	tion). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	Relevant to claim No.
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	1-21
A	JP 2001-36116 A (Bridgestone Corp.), 09 February, 2001 (09.02.01), Full description (Family: none)	
A	JP 2000-183386 A (Bridgestone Corp.), 30 June, 2000 (30.06.00), Full description (Family: none)	1-21
A	JP 2000-183385 A (Bridgestone Corp.), 30 June, 2000 (30.06.00), Full description (Family: none)	1-21
<b>A</b>	JP 2000-183382 A (Bridgestone Corp.), 30 June, 2000 (30.06.00), Full description (Family: none)	1-21
· A	JP 2001-144313 A (Du Pont-Mitsui Polychemicals Co., Ltd.), 25 May, 2001 (25.05.01), Full description (Family: none)	1-21
A	JP 2000-186114 A (Du Pont-Mitsui Polychemicals Co., Ltd.), 04 July, 2000 (04.07.00), Full description (Family: none)	1-21
A	JP 8-148708 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 07 June, 1996 (07.06.96), Full description (Family: none)	1-21
	·	

電話番号 03-3581-1101 内線 3494

	国際調査報告	国際出願番号 PCT/JP03/	16089
Α.	発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))		
	Int. Cl <sup>7</sup> H01L31/04, C08L23/00		
B. 翻	. 調査を行った分野 査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))		
14.4	Int. Cl' H01L31/04, C08L23/00-23/36, C08K3/00-13	3/08	
最	小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国	際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、	調査に使用した用語)	
С	. 関連すると認められる文献		
引	用文献の   引用文献名 及び一部の箇所が関連すると	きは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
7	X JP 5-186610 A(三菱油化株式会社 【特許請求の範囲】,【0014】-【002 & JP 6-104729 B1		1–4 9–21
	X JP 2001-320073 A(大日本印刷株式会 【特許請求の範囲】,【0011】,【00 66】,【0069】,【0071】-【0072】, (ファミリーなし)	12], [0025], [0064] - [00	5-8, 9-20 21
X	【 C欄の続きにも文献が列挙されている。	□ パテントファミリーに関する別	紙を参照。
	引用文献のカテゴリー     「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの     「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの     「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)     「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献     「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表 出願と矛盾するものではなく、 の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、 の新規性又は進歩性がないと考 「Y」特に関連のある文献であって、 上の文献との、当業者にとって よって進歩性がないと考えられ 「&」同一パテントファミリー文献	発明の原理又は理論 当該文献のみで発明 えられるもの 当該文献と他の1以 自明である組合せに
[3	国際調査を完了した日 25. 02. 2004	国際調査報告の発送日 09.3	2004
1	国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 郵便番号100-8915	特許庁審査官(権限のある職員) 三谷 祥子	4 J 9 3 6 2

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

C(続き)	関連すると認められる文献	
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 6-177412 A(株式会社ブリヂストン)1994.06.24, 全明細書 (ファミリーなし)	1-21
A	JP 2001-36116 A(株式会社ブリヂストン)2001.02.09 , 全明細書 (ファミリーなし)	1-21
A	JP 2000-183386 A(株式会社ブリヂストン)2000.06.30 , 全明細書 (ファミリーなし)	1-21
Α	JP 2000-183385 A(株式会社ブリヂストン)2000.06.30 , 全明細書 (ファミリーなし)	1-21
A	JP 2000-183382 A(株式会社ブリヂストン)2000.06.30 , 全明細書 (ファミリーなし)	1-21
A	JP 2001-144313 A(三井・デュポンポリケミカル株式会社) 2001.05.25, 全明細書 (ファミリーなし)	1-21
<b>A</b> .	JP 2000-186114 A(三井・デュポンポリケミカル株式会社) 2000.07.04,全明細書(ファミリーなし)	1-21
<b>A</b> ·	JP 8-148708 A(積水化学工業株式会社)1996.06.07, 全明細書 (ファミリーなし)	1-21